UEBER DIE GEFRIERPUNKTE EINIGER BINÄRER GEMENGE HETEROMORPHER SUBSTANZEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 19. DECEMBER 1894

VON

ALBERT DAHMS

AUS BERLIN.

OPPONENTEN:

HERR CAND. PHIL. E. LADEWIG.

„ DR. PHIL. E. WENDT.

„ DR. PHIL. O. SCHÖNROCK.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

1894.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINEN THEUREN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0107

Während die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen in den letzten Jahren sehr häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, ist das Material, welches über die Gefrierpunkte von Lösungen stärkerer Concentration vorliegt, wohl kaum als ein sehr reichhaltiges zu bezeichnen. Noch seltener wurde bei der Untersuchung des Gefrierpunktes die Concentration der Lösung bis zu dem Grade gesteigert, bei welchem die Lösung oder das Gemenge in Bezug auf beide Componenten gesättigt ist.

Die eigenthümlichen Erscheinungen, welche man beim Gefrieren von Gemengen beobachtete, wurden bis vor wenigen Jahren und werden zum Theil auch jetzt noch, wie im folgenden gezeigt werden wird, in einer Weise gedeutet, welche den thatsächlichen Verhältnissen wenig entspricht. Von Rudberg[1]) wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dass Gemenge im allgemeinen zwei Gefrierpunkte zeigen. Er fand, dass bei der Abkühlung eines Gemenges bei einer gewissen Temperatur, die von der Concentration abhängig ist, Ausscheidung fester Substanz erfolgt unter Freiwerden einer entsprechenden Wärmemenge, durch welche die Abkühlung verzögert wird. Bei weiterer Entziehung von Wärme sinkt die Temperatur des Gemenges unter vermehrter Ausscheidung von fester Substanz allmählich bis zu einem bestimmten Punkte, welcher sich als von dem ursprünglichen Mengenverhältniss der Componenten unabhängig erweist, und bleibt hier solange constant, bis die ganze Masse vollständig erstarrt ist.

Dieser Thatsache des doppelten Erstarrungspunktes von Gemengen wurde lange Zeit hindurch eine Deutung gegeben, die gegenwärtig als unzulässig bezeichnet werden muss. Man

1) Rudberg, Pogg. Ann. **18.** p. 240. 1830.

nahm an, es existire eine bestimmte Verbindung — chemische Legirung nannte sie Rudberg — von niedrigem Schmelz- oder Gefrierpunkt, in welcher sich die überschüssige Componente in mit der Temperatur zunehmendem Grade löse. Dass diese Vorstellung eine unzureichende ist, und welche Vorstellung an ihre Stelle zu setzen ist, hat W. Ostwald[1]) dargelegt, worauf nachher noch ausführlich eingegangen werden wird.

War man einmal zu der Auffassung gekommen, dass in dem niedrigst schmelzenden Gemenge eine bestimmte *Verbindung* der beiden Componenten vorliege, so war die Annahme naheliegend, dass dieselben stöchiometrischen Gesetzen folge. In Uebereinstimmung hiermit gibt Schaffgotsch[2]) an, dass ein Gemenge von Kaliumnitrat (Schmelzpunkt 338°) und Natriumnitrat (Smp. 313°), welches 1 Molecül KNO_3 auf 1 Molecül $NaNO_3$ enthält, von allen möglichen Gemengen dieser Substanzen den niedrigsten Erstarrungspunkt besitzt (225,6°). Nach Wichandler Roberts[3]) kommt von allen Silber-Kupfer-Legirungen (Silber Smp. 1040°, Kupfer Smp. 1330°) der niedrigste Erstarrungspunkt (846,8°) derjenigen Legirung zu, bei welcher die Mengen Silber und Kupfer im Verhältniss der Atomgewichte stehen. H. Courtonne[4]) findet, dass Naphtalin (Smp. 79,0°) und Stearinsäure (Smp. 56,0°) ein Gemenge von niedrigstem Schmelzpunkt (47°) geben, wenn sie im Verhältniss 100 : 40, d. i. ungefähr im Verhältniss der Moleculargewichte gemischt werden. Nach Th. Turner[5]) übertrifft ein Gemenge von 1 Molecül Terpentindihydrochlorid (Smp. 50°) und 2 Molecülen Terpentinmonochlorid (Smp. 125°) die übrigen Gemenge dieser Substanzen an Leichtschmelzbarkeit (Smp. bei 20°).

Wesentlich gefördert wurde die Kenntniss von den Gefrierpunkten der leicht schmelzbaren Gemenge durch F. Guthrie.[6]) Seinen Beobachtungen zufolge sind die Gemenge von niedrigstem

1) W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. 2. Aufl. p. 1023—1027. 1891.
2) Schaffgotssch, Pogg. Ann. **102.** p. 293. 1854.
3) W. Roberts, Ann. de Chim. (5) **13.** p. 111—140. 1878.
4) H. Courtonne, Compt. rend. **95.** p. 922—924. 1882.
5) Th. Turner, Chem. News **51.** p. 133—135. 1885.
6) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) **17.** p. 462—482. 1884.

Schmelzpunkt — er nennt diese Gemenge *eutektisch*; ihrem Wesen nach sind sie mit seinen *Kryohydraten* identisch — im allgemeinen keineswegs durch besonders einfache moleculare Verhältnisse ausgezeichnet, wie es frühere Beobachtungen vermuthen liessen.

Den letzten Schritt zur Klarlegung der bei der Eutexie obwaltenden Verhältnisse that dann W. Ostwald.[1]) Er ging hierbei von dem allgemeinen Satze aus, dass der Gefrierpunkt irgend einer Substanz durch Hinzufügung irgend einer anderen, mit der ersten nicht isomorphen Substanz erniedrigt wird. Diese Gefrierpunktserniedrigung wird bekanntlich bei hinreichend verdünnten Lösungen durch das Raoult-vant'Hoff'sche Gesetz geregelt, welches besagt, dass in demselben Lösungsmittel die Erniedrigung lediglich durch die *Zahl* der gelösten Molecüle bedingt wird und dieser proportional ist, und dass der Proportionalitätsfactor, mit welchem der Quotient n/N der gelösten Molecüle n und der Gesammtmolecüle N zu multiplipliciren ist, den Werth

$$\frac{R\,\vartheta_0^2}{\alpha\,q_0}$$

hat, wo R die Gasconstante, α das mechanische Aequivalent der Wärme, ϑ_0 die (absolute) Gefriertemperatur des Lösungsmittels und q_0 die Schmelzwärme eines Grammmolecüls des Lösungsmittels bedeutet. Bei stärkeren Concentrationen ist die Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Concentration der Lösung im allgemeinen nicht mehr eine so einfache; doch bleibt der Satz bestehen, dass, solange keine Unstetigkeit in der Zusammensetzung des Ausscheidungsproductes erfolgt, durch Vermehrung der Concentration n/N der Gefrierpunkt stets erniedrigt wird.

Gesetzt nun, man füge einem Körper A einen anderen Körper B in steigender Menge hinzu, wobei A und B in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar sein sollen. Kühlt man die Lösung oder das Gemenge ab, so wird, wenn B einen gewissen Betrag nicht überschreitet, der Körper A, das „Lösungsmittel", auskrystallisiren, und zwar, wenn wir uns die Ueberkühlung verhindert denken, bei einer Temperatur,

1) W. Ostwald l. c.

die um so tiefer unter dem Gefrierpunkte von *A* liegt, je grösser die Menge von *B* ist. (Der Fall, dass aus der flüssigen Lösung eine feste Lösung von endlicher Concentration sich ausscheidet, werde hier ausser Betracht gelassen.) Das analoge geschieht nun bei der Lösung von *A* in *B*. Je mehr *A* man dem Körper *B* zusetzt, um so mehr wird der Gefrierpunkt von *B* deprimirt, anfangs nach dem Raoult'schen Gesetze, später in complicirterer Weise.

Dieser Process der Steigerung der Concentration und der damit verbundenen zunehmenden Erniedrigung des Gefrierpunktes, welchen wir uns im vorhergehenden mechanisch herbeigeführt dachten durch vermehrten Zusatz des einen Stoffes zu einem gewissen Quantum des anderen, vollzieht sich ganz von selbst, wenn einer Lösung von beliebiger, endlicher Concentration dauernd Wärme entzogen wird. Der Vorgang, der sich hierbei abspielt, ist etwa folgender. Zunächst wird die Lösung bei ihrer eigentlichen Krystallisationstemperatur noch keine Ausscheidung fester Substanz zeigen, sondern es wird Ueberkühlung eintreten. Fahren wir fort mit der Entziehung von Wärme, so wird — je nach den Umständen früher oder später — die Ueberkühlung aufgehoben, und es tritt Krystallisation ein. Durch die dabei frei werdende Wärme steigt die Temperatur, aber nicht bis zu der eigentlichen Gefriertemperatur der Lösung endlicher Concentration, von welcher wir ausgegangen sind. Denn durch die Ausscheidunng des Lösungsmittels ist die Lösung concentrirter geworden; eine concentrirtere Lösung hat aber einen tieferen Gefrierpunkt als eine weniger concentrirte. Die Temperatur, bis zu welcher das Thermometer ansteigt, ist also in Wirklichkeit die Gefriertemperatur der concentrirteren Lösung, welche nach Ausscheidung der durch die Ueberkühlung bedingten Krystallmenge hinterbleibt. Je grösser die Ueberkühlung war, desto grösser ist die Ausscheidung fester Substanz, und desto tiefer demgemäss der Punkt, bis zu welchem das Thermometer steigt. Bei fortgesetzter Entziehung von Wärme scheiden sich nun weitere Krystalle aus der Lösung ab, die Lösung wird concentrirter und die Temperatur sinkt langsam, aber stetig.

Bei einer solchen successiven Steigerung der Concentration der Lösung von *B* in *A* und derjenigen von *A* in *B*, mag man

dieselbe nun mechanisch oder durch Entziehung von Wärme herbeiführen, muss man nun offenbar zu einer solchen Zusammensetzung des Gemenges kommen, bei welcher die beiden Componenten in Bezug auf Krystallbildung in gleichem Rechte sind. Es wird dann, wenn hierzu die Gelegenheit geboten wird, sowohl der Körper *A* als der Körper *B* auskrystallisiren, und dies wird bei fortgesetzter Entziehung von Wärme solange fortdauern, bis die Flüssigkeit vollständig in die beiden festen Phasen übergegangen ist. Die Temperatur wie die Zusammensetzung der Lösung und der beiden festen Phasen muss dabei natürlich constant bleiben. Denn im Gegensatz zu vorher, wo die beiden von einander unabhängigen chemischen Bestandtheile *A* und *B* ein System von zwei Phasen bildeten — feste Substanz und Lösung — haben wir jetzt ein System mit drei Phasen, zwei festen Körpern und einem flüssigen. Infolgedessen sind nach der Gibbs'schen Phasenregel sämmtliche Zustandsvariable bestimmt bis auf eine, die willkürlich bleibt; wir haben ein vollständig heterogenes Gleichgewicht. Als willkürliche Zustandsvariable können wir etwa den Druck nehmen. Dieser Druck, unter welchem das System steht, hat nun in unserem Falle einem bestimmten, gegebenen Werth; es ist der Atmosphärendruck; und demgemäss sind nach der Phasenregel durch diesen Druck die sämmtlichen übrigen Zustandsvariablen bestimmt, Temperatur sowohl als Zusammensetzung der Phasen. Eine Zustandsänderung, etwa Entziehung von Wärme, hat keinen Einfluss auf die Temperatur und auf die Zusammensetzung der Phasen; nur die Massen der einzelnen Phasen ändern sich. Eine Aenderung der Temperatur kann erst dann eintreten, wenn durch Entziehung oder durch Zufuhr von Wärme eine Phase verschwunden ist. Bei verändertem Druck wird natürlich auch Temperatur und Zusammensetzung der Phasen eine andere sein; da aber erfahrungsmässig der Einfluss des Druckes auf den Gefrierprocess ein sehr geringer ist, so werden Schwankungen des Atmosphärendruckes keine merklichen Verschiebungen der Gefriertemperatur und der Zusammensetzung der Phasen herbeiführen können. Theoretisch aber bleiben immerhin die charakteristischen Grössen des eutektischen Gemenges Functionen des Druckes, unter welchem das System steht.

Schon daraus ist zu schliessen, dass die Zusammensetzung des Gemenges, welches den niedrigsten Gefrierpunkt zeigt, nur ganz zufällig eine solche sein kann, dass sie einfachen molecularen Verhältnissen der Componenten entspricht. Um so mehr muss es überraschen, dass Léo Vignon [1]) in einer vor drei Jahren veröffentlichten Arbeit über die Schmelzpunkte gewisser binärer Gemenge die Zusammensetzung der zahlreichen von ihm untersuchten eutektischen Gemenge als mit einfachen Molecülverhältnissen der Componenten übereinstimmend angiebt. Sämmtliche von ihm untersuchten Gemenge niedrigsten Schmelzpunktes entsprechen nach ihm den Molecülverhältnissen 1 : 1 oder 1 : 2. Dass dieses Resultat nur auf ganz unzureichende Beobachtungen zurückgeführt werden kann, ist nach dem vorhergehenden wohl einleuchtend.

Diese und andere unrichtige Behauptungen Vignon's sind 1892 von A. Miolati [2]) in einer Arbeit „Ueber Schmelzpunkte von Gemengen" durchaus widerlegt worden. Vielleicht wichtiger als dieser Umstand ist die Mittheilung dreier *vollständiger* Gefrierpunktscurven, welche die Gefriertemperatur des Gemenges als Function des molecularen Procentgehaltes zum Ausdruck bringen. Diese Gefrierpunktscurven entsprechen vollständig der Theorie Ostwald's; sie zeigen bei dem eutektischen Gemenge einen deutlichen Knick — den übrigens auch Vignon und vor ihm andere, z. B. Salkowski [3]), constatirt haben —, in Uebereinstimmung damit, dass hier die beiden Curvenzweige zusammenstossen, welche der einen oder der anderen Componente zugehören. Die einzelnen Curvenzweige befolgen in ihren oberen Theilen das Raoult-van't Hoff'sche Gesetz; in den unteren dagegen sind die Abweichungen von demselben recht merklich, was bei dem Charakter des erwähnten Gesetzes als eines Grenzgesetzes zu erwarten stand.

Es erschien nun wünschenswerth, diese Untersuchungen über die Gefrierpunkte binärer Gemenge in etwas grösserem

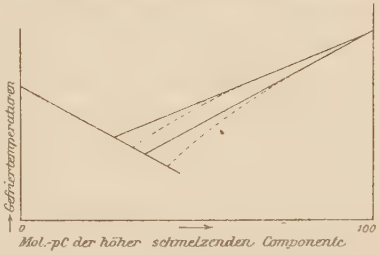
1) Léo Vignon, Compt. rend. **113.** p. 133—136, 471—473. 1891. Point de fusion de certains systèmes binaires organiques.

2) A. Miolati, Ztschr. f. phys. Ch. **9.** p. 649—655. 1892.

3) H. Salkowski, Ueber den Schmelzpunkt und die Trennung von Gemischen der Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure. Chem. Ber. **18.** p. 321—326. 1885.

Umfange aufzunehmen und mit möglichster Sorgfalt durchzuführen, einmal, um den Sinn der Abweichungen von dem Raoult'schen Gesetz festzustellen, wie sie bei grösseren Concentrationen beobachtet werden, und diese Abweichungen unter sich auf etwa vorhandene Uebereinstimmungen zu vergleichen; und ferner, um in einer grösseren Zahl von Fällen die charakteristischen Daten — Gefrierpunkt und Zusammensetzung — eutektischer Gemenge zu ermitteln, welch letztere Aufgabe allerdings dem Wesen der Sache nach bereits in der erstgenannten enthalten ist.

In Bezug auf den letzteren Punkt hat Miolati auf Grund seiner drei Curven angegeben, dass der moleculare Procentgehalt des eutektischen Gemenges an der höher schmelzenden Componente um so grösser ist, je niedriger deren Schmelzpunkt liegt, und dass bei ungefähr gleichen Schmelzpunkten der Componenten auch der Gehalt des Gemenges an der einen und der anderen Componente in Molecularprocenten ungefähr der gleiche ist. Dass diese Angabe — selbst bei unbeschränkter Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes — nur auf ungefähre Richtigkeit Anspruch machen kann, leuchtet ein; denn sie lässt die Grösse der molecularen Depression des Gefrierpunktes, welche ja doch von Substanz zu Substanz variirt, ganz ausser Betracht. Mit derselben Substanz von tieferem Schmelzpunkt gemischt wird ein Körper von grösserer Moleculardepression ceteris paribus ein eutektisches Gemenge von tieferem Gefrierpunkt bewirken als ein Körper mit kleinerer Moleculardepression (vgl. Figur). Gleichzeitig wird der Gehalt des eutektischen Gemenges an Molecülen der höher schmelzenden Componente ein grösserer sein.



Aber auch diese Ueberlegung wird hinfällig, wenn das Raoult'sche Gesetz zu gelten aufhört, oder wenigstens dann, wenn die bei stärkeren Concentrationen auftretenden Abweichungen von diesem Gesetz nicht bei beiden Substanzen den gleichen Charakter zeigen; sie bleibt noch gültig, wenn diese Abweichungen bei beiden Körpern denselben Gesetzen folgen.

Apparat. Beobachtungsmethode.

Zur Bestimmung der Gefriertemperaturen diente der Beckmann'sche Apparat. Die drei hauptsächlich zur Verwendung gekommenen Einschlussthermometer aus Jenaer Normalthermometerglas 16^{III} waren in $^1/_{10}{}^0$ getheilt, sodass hundertstel Grade geschätzt werden konnten, besassen beide Fundamentalpunkte, und umfassten ein zu Messungen bestimmtes Intervall von bez. -31^0 bis $+2^0$, -4^0 bis $+54^0$, 45^0 bis $103{,}5^0$. Das Quecksilbergefäss war cylindrisch und ziemlich gestreckt, um das Thermometer geeignet zu machen, den Temperaturänderungen der Umgebung möglichst schnell zu folgen. Vor Herstellung der Theilung waren die Thermomometer längere Zeit (ungefähr 48 Stunden) auf höherer Temperatur (etwa 320^0) erhalten worden, um späteres Ansteigen des Nullpunktes möglichst einzuschränken. Die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Abständen von ungefähr 10^0 vorgenommene Prüfung der Thermometer ergab nur sehr geringe Abweichungen vom Gasthermometer, keine über $0{,}03^0$; oberhalb -15^0 belief sich der Maximalwerth dieser Correction sogar nur auf $0{,}02^0$. Die wegen des herausragenden Fadens anzubringende Correction wurde mit Hülfe von dünnen Fadenthermometern ermittelt, deren Quecksilbergefässe gleichfalls eine cylindrische und gestreckte Form besassen. Auch diese Thermometer waren von der Reichsanstalt geprüft.

In einigen Fällen wurde bei wenig concentrirten Lösungen auch ein direct in $^1/_{100}{}^0$ getheiltes Beckmann'sches Thermometer zur genaueren Messung der Gefrierpunktserniedrigungen herangezogen, dessen Gradwerth bei verschiedenen Temperaturen gleichfalls von der physikalisch-technischen Reichsanstalt festgestellt war; die mit diesem Thermometer bestimmten Gefriertemperaturen sind in den Tabellen durch einen Stern (*) gekennzeichnet.

Die Chemikalien wurden von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, in möglichster Reinheit bezogen, und zum grossen Theile zwecks weiterer Rectificirung vor ihrer Verwendung noch einmaliger oder wiederholter Umkrystallisation unterworfen.

Die Concentration der Lösungen wurde stets auf synthetischem Wege ermittelt, indem gewogene Mengen beider Componenten in dem Gefriergefässe des Apparates selbst zur Vermischung gebracht wurden. Durch Verdunstung der Sub-

stanzen entstehende Fehler in der Angabe der Concentration wurden durch möglichst sorgfältige Verhinderung der Ursache und durch schnelles Operiren auf ein thunlichst geringes Maass zurückgeführt. Die möglichen Fehler in der Bestimmung der Concentration verschwinden übrigens vollständig gegen die Unsicherheit in den Bestimmungen der Gefriertemperatur — wenigstens soweit es sich nicht um gar zu verdünnte Lösungen leicht flüchtiger Sustanzen handelt. Sämmtliche Gewichte, zu deren Feststellung eine gute, für chemische Analysen gebaute Wage diente, wurden relativ auf den leeren Raum reducirt.

Bei der *Bestimmung der Gefriertemperaturen* wurde nun folgendermaassen verfahren. War die Lösung nur wenig concentrirt, so wurde die infolge der Ueberkühlung entstandene reichliche Krystallabscheidung durch vorsichtiges Aufthauen auf einige wenige Krystalle reducirt, darauf die Lösung von neuem abgekühlt, und der stationäre Stand des Thermometers abgelesen. Durch die übrig gebliebenen Krystalle war die Ueberkühlung der Lösung nach Möglichkeit vermieden; andererseits war die Menge dieser Krystalle so gering, dass sie die Concentration der Lösung nicht merklich ändern konnte. Die Temperatur des durch den Luftmantel von der Lösung getrennten Kühlbades wurde so regulirt, dass sie nur wenig tiefer lag als die Gefriertemperatur der Lösung, um Ueberkühlung möglichst auszuschliessen. Dass die Flüssigkeit beständig durch den Rührer in Bewegung gehalten wurde, ist selbstverständlich.

Diese Methode, welche bei wenig concentrirten Lösungen durchaus brauchbare Resultate gibt, versagt bei Lösungen stärkerer Concentration. Ein stationärer Stand des Thermometers darf hier nicht mehr zur Messung benutzt werden, da er aus früher erörterten Gründen den Gefrierpunkt einer concentrirteren Lösung darstellt, also zu tief ist. Die Menge fester Substanz, deren Krystallisationswärme die Temperatur des Gemenges einige Zeit zu einer constanten macht, ist eben jetzt nicht mehr zu vernachlässigen gegen die in der Lösung zurückgebliebene Menge derselben Substanz.

Hier bleibt nichts anderes übrig, als die Temperatur zu beobachten, bei welcher die Lösung im Gleichgewicht sich befindet mit einigen wenigen Krystallen, die man beim vorsichtigen Aufthauen der anfänglichen, beträchtlichen Krystall-

abscheidung übriggelassen hat. Die Temperatur des Kühlbades wurde hier noch sorgfältiger der Gefriertemperatur der Lösung angepasst, dergestalt, dass eine Abkühlung der Lösung um 0,5° erst nach 10 Minuten oder darüber eintrat. Bei den zur Erzeugung hinreichend tiefer Temperaturen nothwendigen Kältemischungen machte es Schwierigkeiten, die Temperatur des Kühlbades genügend lange auf einem von der Gefriertemperatur der Lösung nur wenig differirendem Stande zu erhalten; in diesem Falle wurden erheblich tiefere Kühltemperaturen angewendet, und die langsame und gleichmässige Abkühlung der Lösung durch einen hinreichend weiten Luftmantel gesichert. Auf diese Weise gelang es die Gefriertemperaturen auch der concentrirtesten Lösungen (mit 80 Molecularproc. gelöster Substanz und darüber) mit einem einigermaassen befriedigenden Grade der Genauigkeit zu bestimmen; selbst bei den concentrirtesten Lösungen dürfte, wie allerdings nur geschätzt werden kann, die Unsicherheit in den Gefrierpunktsbestimmungen $^1/_4{}^\circ$ nicht übersteigen. Diese Zahl erscheint an sich nicht klein; im Vorgleich mit einer zugehörigen Gefrierpunktserniedrigung von etwa 75° darf sie aber wohl als ziemlich gering bezeichnet werden.

Für die Gemenge mit Menthol, soweit dieselben Menthol auskrystallisiren, muss allerdings zum Theil eine grössere Unsicherheit der Gefriertemperatur als die angegebene zugestanden werden. Schon reines, ungemischtes Menthol zeigt einen bei weitem nicht so gut definirten Gefrierpunkt wie z. B. Benzol oder Aethylenbromid, und erreicht den stationären Werth erst nach verhältnissmässig langer Zeit; und die Unsicherheit in der Gefrierpunktsbestimmung wächst natürlich noch mit dem Zusatz fremder Substanzen.

Beobachtungsresultate. Besprechung derselben.

Zur Untersuchung gelangten folgende Combinationen: Benzol—Nitrobenzol, Benzol—Aethylenbromid, Benzol—Diphenylamin, Benzol—Essigsäure, Benzol—Phenol, Benzol—Menthol, Nitrobenzol—Aethylenbromid, Nitrobenzol—Essigsäure, Nitrobenzol—Phenol, Nitrobenzol—Menthol, Aethylenbromid—Diphenylamin, Aethylenbromid—Naphtalin, Aethylenbromid—Essigsäure, Aethylenbromid—Phenol, Aethylenbromid—Menthol.

Die Beobachtungsresultate sind in den beigefügten Tabellen niedergelegt.

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Nitrobenzol	Benzol	Nitrobenzol	C_6H_6 p	$C_6H_5(NO_2)$ p'	Benzol t	Nitrobenzol t'		
1	17,4699	—	100	0	100	0	$T=$ 5,30		(normal) 0,68	
2	17,4699	0,2129	98,796	1,204	99,233	0,767	4,79		0,67	
3	17,4699	0,4857	97,295	2,705	98,27	1,73	4,18		0,65	
4	17,4699	1,0469	94,346	5,654	96,34	3,66	2,99		0,63	
5	17,4699	1,7611	90,842	9,158	93,99	6,01	+ 1,61		0,61	
6	15,7931	2,4324	86,654	13,346	91,10	8,90	− 0,07		0,60	
7	15,7931	3,8772	80,289	19,711	86,53	13,47	− 2,68		0,59	
8	15,7931	5,3668	74,637	25,363	82,28	17,72	− 5,06		0,58	
9	13,8240	6,8885	66,742	33,258	75,99	24,01	− 8,78		0,59	
10	13,1110	8,8026	59,830	40,170	70,14	29,86	−12,37		0,59	
11	13,2384	10,8941	54,857	45,143	65,72	34,28	−15,15		0,60	
12	10,9114	11,5128	48,659	51,341	59,92	40,08	−18,9		0,60	
	Eutektisches Gemenge		40,1	59,9	51,3	48,7		−24,58	0,61	0,59
13	9,2576	14,6207	38,770	61,230	49,97	50,03		−23,7		0,59
14	7,8418	13,9017	36,065	63,935	47,08	52,92		−21,7		0,58
15	8,4944	16,5496	33,918	66,082	44,74	55,26		−20,1		0,57
16	6,9472	18,0629	27,778	72,222	37,76	62,24		−15,8		0,57
17	6,0585	21,0194	22,374	77,626	31,25	68,75		−12,01		0,56
18	3,8506	17,9094	17,696	82,304	25,33	74,67		− 8,70		0,56
19	2,5256	20,3895	11,022	88,978	16,34	83,66		− 3,57		0,56
20	1,1698	24,0096	4,646	95,354	7,14	92,86		+ 1,48		0,57
21	0,2636	24,0096	1,086	98,914	1,70	98,30		4,59		0,57
22	—	24,0096	0	100	0	100		$T'=$ 5,56		(0,57 normal)

Benzol—Aethylenbromid.

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Aethylen-bromid	Benzol	Aethylen-bromid	C_6H_6 p	$CH_2Br.CH_2Br$ p'	Benzol t	Aethylenb. t'		
1	17,9215	—	100	0	100	0	$T=$ 5,32		(normal 0,68)	
2	17,9215	0,4826	97,378	2,622	98,89	1,11	4,57		0,68	
3	17,9215	2,1312	89,372	10,628	95,30	4,70	+ 2,18		0,67	
4	17,9132	7,8678	69,482	30,518	84,58	15,42	− 4,95		0,67	
5	17,9132	15,7226	53,256	46,744	73,29	26,71	−12,93		0,68	
6	17,6192	25,1499	41,196	58,804	62,79	37,21	−20,7		0,70	
7	18,8947	37,4387	33,541	66,459	54,87	45,13	−26,9		0,71	
8	19,7576	40,6802	32,691	67,309	53,92	46,08	−27,57		0,71	0,69
9	13,7023	29,6322	31,620	68,380	52,69	47,31		−26,8		0,69
10	11,6052	44,1062	20,831	79,169	38,79	61,21		−15,73		0,66
11	9,2505	43,0702	17,680	82,320	34,10	65,90		−12,31		0,65
12	6,1064	45,1834	11,906	88,094	24,56	75,44		− 5,76		0,63
13	2,8481	46,2105	5,806	94,194	12,93	87,07		+ 1,67		0,62
14	0,9893	46,7448	2,073	97,927	4,85	95,15		6,71		0,62
15	0,2415	46,7448	0,514	99,486	1,23	98,77		8,93		0,63
16	—	46,7448	0	100	0	100		$T'=$ 9,70		(0,63 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Nitro-benzol	Aethylen-bromid	Nitro-benzol	Aethylen-bromid	$C_6H_5(NO_2)$ p	$CH_2Br.CH_2Br$ p'	Nitrobenzol t	Aethylenb. t'		
1	25,9529	—	100	0	100	0	$T=$ 5,54		(normal 0,57)	
2	25,9529	0,4718	98,215	1,785	98,824	1,176	4,87		0,57	
3	25,9529	1,5719	94,289	5,711	96,185	3,815	3,39		0,56	
4	25,7029	3,7704	87,237	12,763	91,24	8,76	+ 0,76		0,55	
5	36,6695	11,1905	76,618	23,382	83,34	16,66	− 3,57		0,55	
6	32,4366	15,5712	67,565	32,435	76,08	23,92	− 7,50		0,55	
7	26,3000	20,1694	56,596	43,404	66,57	33,43	−12,81		0,55	
8	26,2966	26,2165	50,076	49,294	60,50	39,50	−16,35		0,55	
	Eutektisches Gemenge		41,6	58,4	52,0	48,0	− 21,46			
9	26,4920	40,3550	39,631	60,639	50,06	49,94	−22,5	−20,0	0,56	0,59
10	26,3244	41,5877	38,762	61,238	49,15	50,85		−19,2		0,59
11	26,2823	46,4409	36,140	63,860	46,36	53,64		−17,2		0,58
12	20,2417	45,6853	30,703	69,297	40,36	59,64		−13,3		0,57
13	13,9482	45,6060	23,421	76,579	31,84	68,16		−8,06		0,56
14	6,8437	43,8361	13,504	86,496	19,25	80,75		−1,07		0,56
15	3,0466	43,8361	6,498	93,502	9,60	90,40		+4,15		0,58
16	1,5772	46,2176	3,300	96,700	4,95	95,05		6,76		0,60
17	0,2213	46,2176	0,477	99,523	0,726	99,274		9,27		0,61
18	—	46,2176	—	100	0	100		$T'=$ 9,71		(0,63 normal)

Benzol-Diphenylamin.

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Diphenylamin	Benzol	Diphenylamin	C_6H_6 p	$(C_6H_5)_2NH$ p'	Benzol t	Diphenylamin t'		
1	17,5405	—	100	0	100	0	$T = 5{,}34$		(normal 0,68)	
2	17,5405	0,4039	97,749	2,251	98,95	1,05	4,72		0,59	
3	17,5405	1,2759	93,219	6,781	96,75	3,25	3,43		0,59	
4	15,2435	2,8341	84,323	15,677	92,10	7,90	+ 0,79		0,58	
5	12,0737	4,8546	71,323	28,677	84,35	15,65	− 3,70		0,58	
	Eutektisches Gemenge		63,4	36,6	78,9	21,1	− 6,85			
6	21,3679	13,4358	61,395	38,605	77,51	22,49	− 7,7		0,58	
7	18,0586	13,4358	57,339	42,661	74,44	25,56		− 1,0		0,72
8	8,6020	8,2865	50,934	49,066	69,23	30,77		+ 4,9		0,69
9	7,1793	10,0735	41,612	58,388	60,70	39,30		13,5		0,65
10	5,6066	11,7532	32,296	67,704	50,83	49,17		22,0		0,61
11	4,5919	14,0672	24,609	75,391	41,43	58,57		29,1		0,57
12	3.1980	15,8877	16,756	83,244	30,37	69,63		36,4		0,54
13	1,3428	16,1375	7,682	92,318	15,28	84,72		45,11		0,51
14	—	16,1375	0	100	0	100		$T = 52{,}88$		(0,50 normal)

Nr.	Substanzenmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylen-bromid	Diphenyl-amin	Aethylen-bromid	Diphenyl-amin	$C_2H_4Br_2$ p	$(C_6H_5)_2NH$ p'	Aethylen-bromid t	Diphenyl-amin t'		
1	44,6222	—	100	0	100	0	$T=$ 9,73		(normal 0,63)	
2	44,6222	0,2269	99,494	0,506	99,438	0,562	9,38		0,63	
3	44,6222	0,9394	97,938	2,062	97,71	2,29	8,26		0,64	
4	44,6222	1,9890	95,733	4,267	95,28	4,72	6,75		0,63	
5	44,6301	4,2256	91,351	8,649	90,48	9,52	+ 3,81		0,62	
6	44,6636	7,7081	85,282	14,718	83,90	16,10	− 0,28		0,62	
7	44,7385	10,3785	81,170	18,830	79,50	20,50	− 3,0		0,62	
	Eutektisches Gemenge		77,5	22,5	75,6	24,4	− 5,32			
8	50,1234	15,1258	76,818	23,182	74,88	25,12	− 5,9	− 3,7	0,62	0,76
9	44,3833	15,1258	74,582	25,418	72,53	27,47		− 0,4		0,73
10	42,5105	19,3782	68,689	31,311	66,37	33,63		+ 7,1		0,69
11	27,8140	19,3782	58,938	41,062	56,36	43,64		17,0		0,64
12	16,0814	21,0404	43,321	56,679	40,74	59,26		29,4		0,58
13	10,5775	21,0404	33,454	66,546	31,14	68,86		35,7		0,55
14	5,2366	21,0404	19,928	80,072	18,29	81,71		43,42		0,52
15	0,7791	21,0404	3,571	96,429	3,22	96,78		51,30		0,50
16	—	21,0404	0	100	0	100		$T'=$ 52,90		(0,50 normal)

Aethylenbromid—Naphtalin.

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylenbromid	Naphtalin	Aethylenbromid	Naphtalin	$C_2H_4Br_2$ p	$C_{10}H_8$ p'	Aethylenbromid t	Naphtalin t'		
1	44,6464	—	100	0	100	0	$T = 9{,}71$		(normal 0,63)	
2	44,6464	0,2155	99,520	0,480	99,296	0,704	9,24		0,67	
3	44,6464	0,8644	98,101	1,899	97,24	2,76	7,93		0,64	
4	44,6464	1,8053	96,114	3,886	94,40	5,60	6,20		0,63	
5	44,5356	4,0943	91,581	8,419	88,11	11,89	2,35		0,62	
6	44,5356	5,0981	89,729	10,271	85,61	14,39	0,70		0,63	
	Eutektisches Gemenge		89,2	10,8	84,9	15,1	0,24			
7	44,5356	6,1666	87,838	12,162	83,11	16,89		4,0		0,91
8	44,6712	9,6811	82,188	17,812	75,86	24,14		16,6		0,83
9	44,6761	15,8059	73,867	26,133	65,82	34,18		29,5		0,77
10	28,5023	15,8059	64,327	35,673	55,12	44,88		40,5		0,71
11	23,3416	22,0284	51,447	48,553	41,92	58,08		51,9		0,67
12	24,9303	35,8024	41,049	58,951	32,17	67,83		59,5		0,63
13	16,0468	34,2661	31,894	68,106	24,19	75,81		64,92		0,62
14	9,2558	34,2661	21,267	78,733	15,54	84,46		70,64		0,59
15	2,3762	34,2661	6,485	93,515	4,51	95,49		77,34		0,56
16	—	34,2661	0	100	0	100		$T' = 79{,}87$		(0,55 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Essigsäure	Benzol	Essigsäure	C_6H_6 p	$CH_3.CO.OH$ p'	Benzol t	Essigsäure t'		
1	17,8343	—	100	0	100	0	$T = 5,30$		(normal 0,68)	
2	17,8343	0,2076	98,849	1,151	98,51	1,49	4,80		0,34	
3	17,8343	0,6306	96,585	3,415	95,61	4,39	3,85		0,33	
4	17,8343	1,7637	91,001	8,999	88,61	11,39	+ 1,62		0,32	
5	17,6773	3,9928	81,575	18,425	77,30	22,70	— 1,91		0,32	
6	17,8306	5,5408	76,292	23,708	71,23	28,77	— 3,89		0,32	
7	17,6773	7,5636	70,034	29,966	64,26	35,74	— 6,26		0,32	
8	17,8306	9,2284	65,895	34,105	59,78	40,22	— 7,85		0,33	
	Eutektisches Gemenge		63,8	36,2	57,6	42,4	— 8,60			
9	20,4364	13,6510	59,953	40,047	53,52	46,48	—10,11	— 6,7	0,33	0,41
10	18,5596	14,0013	57,000	43,000	50,49	49,51	—11,35	— 5,5	0,34	0,41
11	17,4539	14,2834	54,995	45,005	48,45	51,55		— 4,7		0,42
12	14,9989	22,5430	39,952	60,048	33,85	66,15		+ 0,65		0,44
13	9,0852	22,5430	28,725	71,275	23,66	76,34		4,37		0,47
14	4,9238	22,5563	17,918	82,082	14,38	85,62		8,12		0,51
15	2,1385	22,5563	8,660	91,340	6,80	93,20		11,69		0,55
16	0,7832	30,5643	2,498	97,502	1,93	98,07		14,29		0,58
17	0,2683	30,5643	0,870	99,130	0,671	99,329		15,00		0,61
18	—	30,5643	0	100	0	100		$T' = 15,41$		(0,65 normal)

Nr.	Substanzenmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Nitrobenzol	Essigsäure	Nitrobenzol	Essigsäure	$C_6H_5(NO)_2$ p	$CH_3.CO.OH$ p'	Nitrobenzol t	Essigsäure t'		
1	26,0519	—	100	0	100	0	$T=$ 5,50		(normal 0,57)	
2	26,0519	0,1634	99,377	0,623	98,73	1,27	5,10		0,31	
3	26,0519	0,5465	97,945	2,055	95,88	4,12	4,28		0,30	
4	26,0519	1,4512	94,724	5,276	89,75	10,25	+ 2,53		0,29	
5	26,1384	3,7599	87,424	12,576	77,22	22,78	− 1,2		0,29	
6	26,5067	5,8303	81,970	18,030	68,92	31,08	− 3,75		0,30	
7	26,1384	7,6877	77,273	22,727	62,38	37,62	− 5,85		0,30	
8	26,5067	9,9368	72,734	27,266	56,54	43,46	− 7,8		0,31	
	Eutektisches Gemenge		71,7	28,3	55,3	44,7	− 8,25			
9	26,0346	10,7463	70,783	29,217	54,16	45,84	− 8,63	− 7,6	0,31	0,42
10	26,1488	12,4301	67,780	32,220	50,64	49,36	− 10,0	− 5,8	0,31	0,42
11	26,0711	15,0698	63,370	36,630	45,76	54,24		− 3,7		0,42
12	21,5900	21,4426	50,171	49,829	32,93	67,07		+ 1,3		0,43
13	12,3676	21,4426	36,579	63,421	21,95	78,05		5,35		0,46
14	8,7271	22,1858	28,231	71,769	16,10	83,90		7,59		0,48
15	4,0027	22,1858	15,284	84,716	8,09	91,91		11,09		0,53
16	1,3983	21,9871	5,979	94,021	3,01	96,99		13,60		0,59
17	0,5376	21,9871	2,387	97,613	1,18	98,82		14,62		0,65
18	0,1940	21,9871	0,875	99,125	0,428	99,572		15,105		0,66
19	—	21,9871	0	100	0	100		$T'=$ 15,39		(0,65 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylenbromid	Essigsäure	Aethylenbromid	Essigsäure	$C_2H_4Br_2$ p	$CH_3.CO.OH$ p'	Aethylenbromid t	Essigsäure t'		
1	47,3185	—	100	0	100	0	$T = 9{,}69$		(normal 0,63)	
2	47,3185	0,1424	99,700	0,300	99,066	0,934	9,39		0,32	
3	47,3185	0,5757	98,798	1,202	96,33	3,67	8,54		0,31	
4	47,3185	1,9819	95,980	4,020	88,40	11,60	6,30		0,29	
5	44,3873	2,4762	94,716	5,284	85,13	14,87	5,41		0,29	
6	44,3873	4,4147	90,954	9,046	76,25	23,75	3,11		0,28	
7	44,2426	6,0498	87,971	12,029	70,02	29,98	1,69		0,27	
8	44,2426	8,1152	84,500	15,500	63,52	36,48	+ 0,08		0,26	
9	43,7453	10,3016	80,940	19,060	57,55	42,45	− 1,45		0,26	
	Eutektisches Gemenge		77,9	22,1	52,9	47,1	− 2,76			
10	43,7453	12,5395	77,721	22,279	52,70	47,30	− 2,79		0,26	
11	44,4061	13,4738	76,721	23,279	51,28	48,72	− 3,13	− 2,4	0,26	0,35
12	44,1061	14,5880	75,272	24,728	49,29	50,71	− 3,68	− 1,9	0,26	0,35
13	44,4061	16,6266	72,758	27,242	46,03	53,97		− 1,0		0,36
14	35,9986	17,8656	66,832	33,168	39,15	60,85		+ 0,9		0,37
15	23,9693	17,8656	57,295	42,705	29,99	70,01		3,40		0,40
16	21,8060	22,3517	49,382	50,618	23,75	76,25		5,29		0,43
17	15,9855	22,0702	42,006	57,994	18,78	81,22		6,95		0,45
18	11,5513	22,3517	34,072	65,928	14,16	85,84		8,59		0,48
19	7,2818	22,0702	24,809	75,191	9,53	90,47		10,51		0,52
20	3,3050	22,3517	12,882	87,118	4,51	95,49		12,92		0,56
21	1,9088	21,9822	7,990	92,010	2,70	97,30		13,91		0,57
22	0,5897	21,9822	2,613	97,387	0,849	99,151		14,93		0,60
23	0,2048	21,9822	0,923	99,077	0,297	99,703		15,26		0,61
24	—	21,9822	0	100	0	100		$T' = 15{,}44$		(0,65 normal)

Benzol—Essigsäure. II.

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Essigsäure	Benzol	Essigsäure	C_6H_6 p	$[C_2H_4O_2]_2$ p'	Benzol t	Essigsäure t'		
1	17,8343	—	100	0	100	0	$T=$ 5,30		(normal 0,68)	
2	17,8343	0,2076	98,849	1,151	99,249	0,751	4,80		0,67	
3	17,8343	0,6306	96,585	3,415	97,75	2,25	3,85		0,64	
4	17,8343	1,7637	91,001	8,999	93,96	6,04	+ 1,62		0,61	
5	17,6773	3,9928	81,575	18,425	87,20	12,80	− 1,91		0,56	
6	17,8306	5,5408	76,292	23,708	83,20	16,80	− 3,89		0,55	
7	17,6773	7,5636	70,034	29,966	78,24	21,76	− 6,26		0,53	
8	17,8306	9,2284	65,895	34,105	74,83	25,17	− 7,85		0,52	
	Eutektisches Gemenge		63,8	36,2	73,0	27,0	− 8,60			
9	20,4364	13,6510	59,953	40,047	69,73	30,27	−10,11	− 6,7	0,51	0,32
10	18,5596	14,0013	57,000	43,000	67,10	32,90	−11,35	− 5,5	0,51	0,31
11	17,4539	14,2834	54,995	45,005	65,28	34,72		− 4,7		0,31
12	14,9989	22,5430	39,952	60,048	50,58	49,42		+ 0,65		0,29
13	9,0852	22,5430	28,725	71,275	38,27	61,73		4,37		0,29
14	4,9238	22,5563	17,918	82,082	25,14	74,86		8,12		0,29
15	2,1385	22,5563	8,660	91,340	12,73	87,27		11,69		0,29
16	0,7832	30,5643	2,498	97,502	3,79	96,21		14,29		0,30
17	0,2683	30,5643	0,870	99,130	1,33	98,67		15,00		0,31
18	—	30,5643	0	100	0	100		$T'=$15,41		(0,325 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Nitrobenzol	Essigsäure	Nitrobenzol	Essigsäure	$C_6H_5(NO_2)$ p	$[C_2H_4O_2]_2$ p'	Nitrobenzol t	Essigsäure t'		
1	26,0519	—	100	0	100	0	$T=$ 5,50		(normal 0,57)	
2	26,0519	0,1634	99,377	0,623	99,361	0,639	5,10		0,63	
3	26,0519	0,5465	97,945	2,055	97,89	2,11	4,28		0,58	
4	26,0519	1,4512	94,724	5,276	94,60	5,40	+ 2,53		0,55	
5	26,1384	3,7599	87,424	12,576	87,15	12,85	− 1,2		0,52	
6	26,5067	5,8303	81,970	18,030	81,60	18,40	− 3,75		0,50	
7	26,1384	7,6877	77,273	22,727	76,83	23,17	− 5,85		0,49	
8	26,5067	9,9368	72,734	27,266	72,23	27,77	− 7,8		0,48	
	Eutektisches Gemenge		71,7	28,3	71,1	28,9	− 8,25			
9	26,0346	10,7463	70,783	29,217	70,26	29,74	− 8,63	− 7,6	0,48	0,33
10	26,1488	12,4301	67,780	32,220	67,23	32,77	−10,0	− 5,8	0,47	0,32
11	26,0711	15,0698	63,370	36,630	62,79	37,21		− 3,7		0,30
12	21,5900	21,4426	50,171	49,829	49,55	50,45		+ 1,3		0,28
13	12,3676	21,4426	36,579	63,421	36,00	64,00		5,35		0,28
14	8,7271	22,1858	28,231	71,769	27,73	72,27		7,59		0,28
15	4,0027	22,1858	15,284	84,716	14,96	85,04		11,09		0,29
16	1,3983	21,9871	5,979	94,021	5,84	94,16		13,60		0,31
17	0,5376	21,9871	2,387	97,613	2,33	97,67		14,62		0,33
18	0,1940	21,9871	0,875	99,125	0,853	99,147		15,105		0,33
19	—	21,9871	0	100	0	100		$T'=$15,39		(0,325 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylenbromid	Essigsäure	Aethylenbromid	Essigsäure	$C_2H_4Br_2$ p	$[C_2H_4O_2]_2$ p	Aethylenbromid t	Essigsäure t'		
1	47,3185	—	100	0	100	0	$T=9,69$		(normal 0,63)	
2	47,3185	0,1424	99,700	0,300	99,531	0,469	9,39		0,64	
3	47,3185	0,5757	98,798	1,202	98,13	1,87	8,54		0,61	
4	47,3185	1,9819	95,980	4,020	93,85	6,15	6,30		0,55	
5	44,3873	2,4762	94,716	5,284	91,97	8,03	5,41		0,53	
6	44,3873	4,4147	90,954	9,046	86,53	13,47	3,11		0,49	
7	44,2426	6,0498	87,971	12,029	82,36	17,64	1,69		0,45	
8	44,2426	8,1152	84,500	15,500	77,69	22,31	+0,08		0,43	
9	43,7453	10,3016	80,940	19,060	73,06	26,94	−1,45		0,41	
	Eutektisches Gemenge		77,9	22,1	69.2	30,8	− 2,76			
10	43,7453	12,5395	77,721	22.279	69,02	30,98	−2,79		0,40	
11	44,4061	13,4738	76,721	23.279	67,79	32,21	−3,13	− 2,4	0,40	0,26
12	44.4061	14,5880	75,272	24,728	66,03	33,97	−3,68	− 1,9	0,39	0,26
13	44,4061	16,6266	72,758	27,242	63,04	36,96		− 1,0		0,26
14	35,9986	17,8656	66,832	33,168	56,27	43,73		+ 0,9		0,26
15	23.9693	17,8656	57,295	42,705	46.14	53.86		3,40		0,26
16	21.8060	22,3517	49,382	50,618	38,39	61,61		5,29		0.26
17	15,9855	22,0702	42,006	57,994	31,63	68,37		6.95		0,27
18	11,5513	22,3517	34,072	65.928	24,81	75,19		8,59		0,28
19	7,2818	22,0702	24,809	75,191	17,40	82,60		10,51		0.28
20	3,3050	22,3517	12,882	87.118	8.63	91,37		12,92		0,29
21	1,9088	21,9822	7,990	92,010	5,25	94 75		13,91		0,29
22	0,5897	21,9822	2,613	97,387	1,684	98,316		14,93		0.30
23	0.2048	21,9822	0,923	99,077	0,591	99,409		15,26		0,30
24	—	21,9822	0	100	0	100		$T'=15,44$		0,325 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Phenol	Benzol	Phenol	C_6H_6 p	$C_6H_5(OH)$ p'	Benzol t	Phenol t'		
1	17,8929	—	100	0	100	0	$T = 5{,}345$		(normal)	
2	26,3571	0,0767	99,710	0,290	99,759	0,241	*5,242		0,68	
3	26,3571	0,1598	99,397	0,603	99,499	0,501	*5,143		0,43	
4	17,8929	0,3446	98,110	1,890	98,427	1,573	4,785		0,40	
5	17,8929	1,1204	94.107	5,893	95,061	4,939	3,692		0,36	
6	17,9622	3,0222	85,598	14,402	87,75	12,25	+*1,715		0,33	
7	18,0072	6,1368	74,583	25,417	77,95	22,05	−0,72		0,30	
8	18,0383	10,0344	64,256	35,744	68,42	31,58	−3,38		0,28	
9	18,0611	11,1569	61,815	38,185	66,11	33.89	−4,05		0,28	
	Eutektisches Gemenge		60,9	39,1	65,2	34,8	−4,36			
10	18,0611	12,2630	59,560	40,440	63,96	36,04	−4,74	− 3,6	0,28	0,67
11	17,9453	13,5053	57,059	42,941	61,56	38.44		− 1,9		0,67
12	14,1677	16,6250	46,010	53,990	50,67	49,33		+ 5,6		0,67
13	12,9662	19,1761	40,340	59,660	44,90	55,10		9,5		0,67
14	10,1129	19,1761	34,528	65,472	38,86	61,14		13,6		0,67
15	6,4811	19,1761	25.260	74,740	28,94	71,06		20,15		0,67
16	3,8196	21,1112	15,321	84,679	17,90	82,10		27,3		0,69
17	1,1645	21,1112	5,228	94,772	6,23	93,77		35,22		0,70
18	0,1909	21,1112	0,897	99.103	1,079	98,921		38,79		0,72
19	—	21,1112	0	100	0	100		$T' = 39{,}57$		(0,80 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylenbromid	Phenol	Aethylenbromid	Phenol	$C_2H_4Br_2$ p	$C_6H_5(OH)$ p	Aethylenbromid t	Phenol t'		
1	44,4435	—	100	0	100	0	$T = 9{,}625$		(normal)	
2	44,4435	0,3705	99,173	0,827	98,361	1,639	8,71		0,63	
3	44,4435	1,0050	97,789	2,211	95,675	4,325	7,41		0,56	
4	43,7422	2,4887	94,617	5,383	89,79	10,21	5,28		0,51	
5	43,6822	5,4401	88,925	11,075	80,07	19,93	2,60		0,43	
6	44,5029	8,3491	84,203	15,797	72,73	27,27	+0,72		0,35	
7	43,8290	10,2465	81,051	18,949	68,15	31,85	−0,40		0,33	
8	39,3788	11,1622	77,915	22,085	63,83	36,17	−1,51		0,31	
	Eutektisches Gemenge		77,3	22,7	63,0	37,0			0,31	
9	39,3788	12,0240	76,608	23,392	62,10	37,90		− 1,70		
10	42,1021	17,0384	71,190	28,810	55,28	44,72		− 1,1		0,65
11	26,2497	17,0384	60,640	39,360	43,53	56,47		+ 3,25		0,66
12	27,3177	21,6406	55,798	44,202	38,71	61,29		10,3		0,67
13	21,5753	21,6406	49,924	50,076	33,28	66,72		13,3		0,68
14	16,0771	21,6406	42,625	57,375	27,10	72,90		16,64		0,69
15	13.8836	23,1013	37,539	62,461	23,12	76,88		20,50		0,70
16	8,5562	23,1013	27,027	72,973	15,63	84,37		23,29		0,70
17	3,1646	23,1013	12,048	87,952	6,41	93,59		28,45		0,71
18	1.7780	26,3045	6,331	93,669	3,27	96,73		34,99		0,71
19	0,2694	26,3045	1,014	98,986	0,510	99,940		37,12		0,74
20	—	26,3045	0	100	0	100		39,13		0,80
								$T' = 39{,}54$		(0,80 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Phenol	Benzol	Phenol	C_6H_6 p	$(C_6H_5.OH)_2$ p'	Benzol t	Phenol t'		
1	17,8929	—	100	0	100	0	$T=$ 5,345		(normal 0,68)	
2	26,3571	0,0767	99,710	0,290	99,879	0,121	*5,242		0,85	
3	26,3571	0,1598	99,397	0,603	99,749	0,251	*5,143		0,80	
4	17,8929	0,3446	98,110	1,890	99,207	0,793	4,785		0,72	
5	17,8929	1,1204	94,107	5,893	97,47	2,53	3,692		0,65	
6	17,9622	3,0222	85,598	14,402	93,47	6,53	+ 1,715		0,56	
7	18,0072	6,1368	74,583	25,417	87,61	12,39	− 0,72		0,49	
8	18,0383	10,0344	64,256	35,744	81,25	18,75	− 3,38		0,47	
9	18,0611	11,1569	61,815	38,185	79,60	20,40	− 4,05		0,47	
	Eutektisches Gemenge		60,9	39,1	78,9	21,1	− 4,36			
10	18,0611	12,2630	59,560	40,440	78,02	21,98	− 4,74	− 3,6	0,46	0,55
11	17,9453	13,5053	57,059	42,941	76,20	23,80		− 1,9		0,54
12	14,1677	16,6250	46,010	53,990	67,26	32,74		+ 5,6		0,51
13	12,9662	19,1761	40,340	59,660	61,97	38,03		9,5		0,49
14	10,1129	19,1761	34,528	65,472	55,97	44,03		13,6		0,46
15	6,4811	19,1761	25,260	74,740	44,89	55,11		20,15		0,43
16	3,8196	21,1112	15,321	84,679	30,37	69,63		27,3		0,40
17	1,1645	21,1112	5,228	94,772	11,73	88,27		35,22		0,37
18	0,1909	21,1112	0,897	99,103	2,14	97,86		38,79		0,36
19	—	21,1112	0	100	0	100		$T'=$ 39,57		(0,40 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylen-bromid	Phenol	Aethylen-bromid	Phenol	$CH_2Br.CH_2Br$ p	$\{C_6H_5(OH)\}_2$ p	Aethylen-bromid t	Phenol t'		
1	44,4435	—	100	0	100	0	$T=9{,}625$		(normal)	
2	44,4435	0,3705	99,173	0,827	99,174	0,826	8,71		0,63	
3	44,4435	1,0050	97,789	2,211	97,79	2,21	7,41		1,11	
4	43,7422	2,4887	94,617	5,383	94,62	5,38	5,28		1,00	
5	43,6822	5,4401	88,925	11,075	88,93	11,07	2,60		0,81	
6	44,5029	8,3491	84,203	15,797	84,21	15,79	+0,72		0,63	
7	43,8290	10,2465	81,051	18,949	81,06	18,94	−0,40		0,56	
8	39,3788	11,1622	77,915	22,085	77,92	22,08	−1,51		0,53	
	Eutektisches Gemenge		77,3	22,7	77,3	22,7	− 1,70		0,50	
9	39,3788	12,0240	76,608	23,392	76,62	23,38		− 1,1		0,53
10	42,1021	17,0384	71,190	28,810	71,20	28,80		+ 3,25		0,51
11	26,2497	17,0384	60,640	39,360	60,65	39,35		10,3		0,48
12	27,3177	21,6406	55,798	44,202	55,81	44,19		13,3		0,47
13	21,5753	21,6406	49,924	50,076	49,94	50,06		16,64		0,46
14	16,0771	21,6406	42,625	57,375	42,64	57,36		20,50		0,45
15	13,8836	23,1013	37,539	62,461	37,55	62,45		23,29		0,43
16	8,5562	23,1013	27,027	72,973	27,04	72,96		28,45		0,41
17	3,1646	23,1013	12,048	87,952	12,05	87,95		34,99		0,38
18	1,7780	26,3045	6,331	93,669	6,33	93,67		37,12		0,38
19	0,2694	26,3045	1,014	98,986	1,014	98,986		39,13		0,40
20	—	26,3045	0	100	0	100		$T'=39{,}54$		(normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Nitrobenzol	Phenol	Nitrobenzol	Phenol	$C_6H_5.NO_2$ p	$C_6H_5.OH$ p'	t	t'		
1	24,4461	–	100	0	100	0	$T=$ 5,520		(normal 0,57)	
2	32,6484	0,1285	99,608	0,392	99,488	0,512	*5,227		0,57	
3	24,4461	0,4733	98,101	1,899	97,528	2,472	4,255		0,51	
4	24,4461	1,1588	95,474	4,526	94,16	5,84	+ 2,65		0,48	
5	24,3333	2,6406	90,211	9,789	87,56	12,44	– 0,70		0,50	
6	24,3476	6,1398	79,861	20,139	75,18	24,82	– 6,8		0,50	
7	24,5286	9,6956	71,670	28,330	65,90	34,10	–11,6		0,50	
8	26,9065	14,4163	65,113	34,887	58,78	41,22	–15,5		0,51	
	Eutektisches Gemenge		63,4	36,6	57,0	43,0	– 16,55			
9	24,2306	14,3104	62,870	37,130	56,40	43,60		–15,6		0,98
10	19,2671	14,8561	56,463	43,537	49,77	50,23		– 7,4		0,94
11	13,8449	15,3082	47,490	52,510	40,86	59,14		+ 2,7		0,90
12	8,8131	13,1445	40,137	59,863	33,87	66,13		10,25		0,87
13	8,7415	19,5447	30,904	69,096	25,47	74,53		19,0		0,81
14	6,5371	20,5604	24,124	75,876	19,54	80,46		24,2		0,79
15	4,1648	19,5447	17,566	82,434	14,00	86,00		28,8		0,77
16	1,4152	23,4358	5,695	94,305	4,410	95,590		36,26		0,75
17	0,2123	23,4358	0,898	99,102	0,687	99,313		39,09		0,73
18	–	23,4358	0	100	0	100		$T'=39,59$		(0,80 normal)

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Benzol	Menthol	Benzol	Menthol	C_6H_6 p	$C_{10}H_{19}(OH)$ p'	Benzol t	Menthol t'		
1	26,8877	—	100	0	100	0	$T=5{,}340$		(normal) 0,68	
2	26,8877	0,0074	99,973	0,027	99,986	0.014	*5,331		0,6 bis 0,7	
3	26,8877	0,0451	99,833	0,167	99,916	0,084	*5,284		0,67	
4	26,8877	0,2664	99,019	0,981	99,507	0,493	*5,016		0,66	
5	26,8877	0,7694	97,218	2,782	98,590	1,410	*4,514		0,59	
6	15,7675	0,6962	95,771	4,229	97,840	2,160	4,19		0,53	
7	18,0177	1,6849	91,448	8,552	95,534	4,466	3,395		0,44	
8	15,9957	1,5487	91,173	8,827	95,383	4,617	3,32		0,44	
9	13,5315	2.2848	85,554	14,446	92,216	7,784	2,42		0,38	
10	12,1285	2,8418	81,017	18,983	89,51	10,49	1,79		0,34	
11	18,0075	4,6132	79,606	20,394	88,65	11,35	1,61		0,33	
12	17,9912	7,1412	71,586	28,414	83,44	16,56	+0,37		0,30	
13	16,4370	7,6340	68.285	31,715	81,16	18,84	−0,28		0,30	
14	10,0993	8,1839	55,238	44,762	71,17	28,83	−3,00		0,29	
	Eutektisches Gemenge		53,9	46,1	70,0	30,0	−3,40			
15	8,3620	7,6340	52,276	47,724	68,66	31,34	−3,62		0,29	
16	6,7243	8,1839	45,105	54,895	62,17	37,83		0,0		0,67
17	5,2913	9,1545	36,630	63,370	53,62	46,38		5,4		0,68
18	5,4001	12,1842	30,710	69,290	46,99	53,01		9,9		0,68
19	4,0651	12,6343	24,343	75,657	39,16	60,84		15,25		0,68
20	3,2280	11,9960	21,203	78,797	34,99	65,01		18,1		0,68
21	2,2420	12,9943	14,715	85,285	25,66	74,34		24,7		0,6
22	1,5221	13,6078	11,060	89,940	18,28	81,72		29,7		0,67
23	0,7375	15,1629	4,638	95,362	8,866	91,134		35,9		0,68
24	0,4250	17,5170	2,369	97,631	4,628	95,372		38,55		0,72
25	—	14,9660	0	100	0	100		$T'=41{,}9$		(0,76 normal?)

Nr.	Substanzmengen in g.		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Nitrobenzol	Menthol	Nitrobenzol	Menthol	$C_6H_5(NO_2)$ p	$C_{10}H_{19}(OH)$ p'	Nitrobenzol t	Menthol t'		
1	22,7040	—	100	0	100	0	$T = 5,55$		(normal)	
2	22,7040	0,6551	97,196	2,804	97,78	2,22	4,41		0,57	
3	18,7271	1,2688	93,655	6,345	94,93	5,07	3,31		0,51	
	Eutektisches Gemenge		91,5	8,5	93,2	6,8	2,8		0,44	
4	22,1416	2,1447	91,169	8,831	92,90	7,10	2,70	4,03	0,40	0,41
5	17,9611	1,9198	90,344	9,656	92,23	7,77		6,04		0,39
6	20,6011	3,3408	86,046	13,954	88,66	11,34		11,21		0,35
7	14,9851	3,3408	81,770	18,230	85,05	14,95		14,70		0,32
8	16,1968	4,9257	76,680	23,320	80,66	19,34		17,80		0,30
9	15,1100	5,9830	71,635	28,365	76,21	23,79		20,12		0,29
10	13,2912	7,2351	64,752	35,248	69,97	30,03		22,19		0,28
11	14,7025	10,2725	58,869	41,131	64,48	35,52		23,67		0,28
12	13,1081	10,2725	56,064	43,936	61,81	38,19		24 31		0 28
13	11,9081	11,5791	50,700	49,300	56,60	43,40		25,25		0,29
14	8,7870	11,1050	44,174	55,826	50,09	49,91		26,36		0,31
15	6,1362	12,2894	33,303	66,697	38,77	61,23		28,31		0,35
16	4,5312	13,4486	25,202	74,798	29,94	70,06		30,21		0,39
17	3,5886	12,8875	21,781	78,219	26,10	73,90		31,15		0,41
18	2,2280	13,3380	14,313	85,687	17,48	82,52		33,43		0,48
19	1,1779	13,5150	8,017	91,983	9,95	90,05		36,46		0,55
20	0,4770	15,0160	3,051	96,949	3,87	96,13		39,41		0,64
21	—	15,0160	0	100	0	100		$T = 41,89$		(0,76 normal?)

Aethylenbromid—Menthol.

Nr.	Substanzmengen in g		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gefrierpunkt Ausscheidung von		$\frac{T-t}{p'}$	$\frac{T'-t'}{p}$
	Aethylen-bromid	Menthol	Aethylen-bromid	Menthol	$C_2H_4Br_2$ p	$C_{10}H_{19}(OH)$ p'	Aethylenb. t	Menthol t'		
1	44,0730	—	100	0	100	0	$T = 9{,}61$		(normal 0,63)	
2	44,0730	0,3438	99,226	0,774	99,069	0,931	9,105		0,54	
3	44,0730	0,6180	98,617	1,383	98,34	1,66	8,71		0,54	
4	43,8485	1,6269	96,422	3,578	95,72	4,28	7,58		0,47	
5	43,8561	3,5150	92,580	7,420	91,20	8,80	6,29		0,38	
6	44,0099	5,3141	89,226	10,774	87,30	12,70	5,55		0,32	
	Eutektisches Gemenge		88,4	11,6	86,3	13,7	5,40			
7	43,9877	6,6843	86,809	13,191	84,53	15,47	5,15	6,4	0,29	0,41
8	44,0402	9,2443	82,651	17,349	79,82	20,18		8,8		0,41
9	31,4832	9,8449	76,179	23,821	72,64	27,36	3,90	11,8	0,21	0,40
10	21,2538	10,9709	65,955	34,045	61,67	38,33		14,8		0,43
11	15,8051	12,3056	56,225	43,775	51,61	48,39		17,5		0,46
12	9,4750	15,0300	38,666	61,334	34,36	65,64		24,1		0,50
13	6,6275	17,3383	27,654	72,346	24,09	75,91		28,7		0,52
14	5,3435	16,1041	24,914	75,086	21,60	78,40		29,9		0,52
15	2,1672	17,3383	11,111	88,889	9,40	90,60		36,1		0,54
16	—	16,1041	0	100	0	100		$T' = 41{,}2$		(0,76 normal?)

Zur besseren Uebersicht und zur bequemeren Interpolation sind die Resultate auch graphisch dargestellt worden; Abscisse ist der moleculare Procentgehalt, Ordinate der Gefrierpunkt (vgl. Tafel).

Zu den Tabellen ist folgendes zu bemerken. Die erste Columne dient nur zur bequemeren Citirung. In der zweiten Columne sind die benutzten Substanzmengen angegeben; die Gewichte sind, wie schon erwähnt, relativ auf den leeren Raum reducirt. Die aus ihnen berechneten Gewichtsprocente sind in der dritten Columne aufgeführt. Die vierte Columne gibt die Molecularprocente, d. h. die Anzahl der Molecüle der einen oder der anderen Componente in hundert Molecülen des Gemisches; p bezieht sich dabei auf die niedriger, p' auf die höher schmelzende Componente. Die fünfte Columne enthält die beobachteten Gefrierpunkte. Die Gefrierpunkte t gehören dem Curvenzweig an, welcher von dem Gefrierpunkt T der niedriger schmelzenden Componente ausgeht; die Gefriertemperaturen t' stehen in derselben Beziehung zu der Gefriertemperatur T' der höher schmelzenden Componente. In der sechsten und letzten Columne endlich findet man die Werthe der Quotienten $T - t/p'$ bez. $T' - t'/p$, welche im folgenden immer als Moleculardepressionen bezeichnet werden; für $p' = 1$ bez. $p = 1$ ergeben sie diejenige Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels, welche entsteht, wenn von je 100 Molecülen des letzteren ein Molecül durch ein fremdes ersetzt wird.

Wir gehen jetzt zur Besprechung der verschiedenen Combinationen über. Betrachten wir zunächst die *Gemenge derjenigen Substanzen, welche keine Hydroxylgruppe OH oder Carboxylgruppe CO . OH enthalten*, so sind dies:

Benzol—Diphenylamin	Aethylenbromid—Naphtalin
Benzol—Aethylenbromid	Aethylenbromid—Diphenylamin
Benzol—Nitrobenzol	Aethylenbromid—Nitrobenzol.

Diese Gemenge zeigen in dem Charakter der Gefrierpunktscurven angenäherte Uebereinstimmung (Fig. 1 und Fig. 2). Die Moleculardepression ist bei verdünnten Lösungen im allgemeinen die normale, und ändert sich bei zunehmender Concentration zunächst nur wenig. Nur Diphenylamin, in Benzol gelöst, liefert eine etwas zu kleine Moleculardepression des Lösungsmittels, 0,59 statt 0,68 normal.

Untersucht man bei diesen Gemengen das Verhalten der Moleculardepression zur Concentration, so findet man, dass die Gefrierpunktserniedrigung der niedriger schmelzenden Componente zunächst die Tendenz zeigt, etwas langsamer zu wachsen als die Concentration, wenn wir unter letzterer den molecularen Procentgehalt des gelösten Stoffes verstehen: die Moleculardepression nimmt ab. Liegt der Gefrierpunkt der anderen Componente nicht viel höher, so ist auch bei dieser das gleiche zu constatiren.

Diese Abnahme der Moleculardepression, die zumeist ziemlich gering ist, erreicht in einigen Fällen erheblichere Werthe; so sinkt die Moleculardepression von Benzol durch Nitrobenzol vom Werthe 0,67 (normal ist 0,68) bis auf 0,58, und die von Aethylenbromid durch Nitrobenzol von 0,61 (normaler Werth 0,63) bis auf 0,56.

Auf diese Abnahme folgt dann eine Zunahme der Moleculardepression, durch welche in mehreren Fällen der Anfangswerth wieder erreicht oder sogar überschritten wird. F. M. Raoult[1]) hat bei wässrigen Rohrzuckerlösungen ein gleiches Verhalten beobachtet.

Liegt der Gefrierpunkt der höher schmelzenden Componente erheblich über dem Gefrierpunkte der anderen, so ist bei ersterer eine derartige Erscheinung nicht zu constatiren, sondern die Moleculardepression nimmt, soweit die Beobachtungen erkennen lassen, von Anfang an zu. Die Gefrierpunktscurven sind somit in diesem Falle concav nach unten, während sie im ersten Falle im Anfange schwach convex verlaufen. Es scheint also hiernach auf den Gefrierpunkt nicht ganz verdünnter Lösungen die Gefriertemperatur des gelösten Stoffes nicht ohne einigen Einfluss zu sein.

Wir wenden uns jetzt den *Gemengen mit Essigsäure* zu (Fig. 3), den Combinationen

Benzol—Essigsäure, Nitrobenzol—Essigsäure,
Aethylenbromid—Essigsäure.

Es ist bekannt, dass die Essigsäure — wie anscheinend alle carboxylhaltigen Verbindungen — die deutlich ausgesprochene Neigung zeigt, Doppelmolecüle zu bilden. Schon

1) F. M. Raoult, Ztschr. f. phys. Ch. **9.** p. 343—346. 1892.

die Dampfdichtebestimmungen führen auf zu grosse Werthe des Moleculargewichtes der Essigsäure, und erst bei verhältnissmässig ziemlich hohen Temperaturen (ungefähr 250°) sind nach den Beobachtungen von Cahours, Bineau, Horstmann die Doppelmolecüle als wesentlich in einfache Molecüle dissociirt anzunehmen.

Die kryoskopischen Beobachtungen lassen gleichfalls auf eine Polymerisation der Essigsäuremolecüle schliessen. In hydroxylfreien Substanzen gelöst, erweist sich die Essigsäure als unverkennbar bimolecular, wie die Beobachtungen von Raoult, Beckmann u. a. zeigen. Nach den beigefügten Tabellen wurde die durch Essigsäure $CH_3 . CO . OH$ bewirkte Moleculardepression gefunden für Benzol zu 0,34 statt 0,68 normal, für Aethylenbromid zu 0,32 statt 0,63 normal, in vollständiger Uebereinstimmung mit der doppelten Formel $(CH_3 . CO . OH)_2$. Nitrobenzol ergab eine im Verhältniss etwas grössere Moleculardepression, 0,31 statt 0,57 normal.

Untersucht man die Depressionen, welche umgekehrt Benzol, Nitrobenzol, Aethylenbromid in Essigsäure hervorrufen, so erkennt man, dass bei Annahme der einfachen Formel $C_2H_4O_2$ die Moleculardepressionen sich bei zunehmenden Concentrationen nicht im entferntesten constant verhalten, auch nicht in verdünnten Lösungen; sie nehmen vielmehr stetig ab, für Benzol von 0,61 bei 0,7 Mol.-pC. C_6H_6 (0,65 normal) bis 0,41 bei 53,5 Mol.-pC., für Nitrobenzol von 0,66 bei 0,4 Mol.-pC. $C_6H_5(NO_2)$ bis 0,42 bei 54 Mol.-pC., für Aethylenbromid von 0,61 bei 0,3 Mol.-pC. $C_2H_4Br_2$ bis 0,35 bei 51 Mol.-pC.

Rechnet man dagegen die Tabellen auf das doppelte Moleculargewicht der Essigsäure um — die so erhaltenen Tabellen sind mit II bezeichnet —, so wird die Moleculardepression merklich constanter, und gewinnt im übrigen ungefähr denselben Charakter wie bei dem zuerst besprochenen Typus von Gemengen (Benzol—Nitrobenzol u. s. w.). Es sinkt nämlich die Moleculardepression von $(C_2H_4O_2)_2$ bei Benzol von 0,31 (0,325 normal) bis auf 0,29, um dann wieder bis 0,32 zu steigen; bei Nitrobenzol sind die entsprechenden Zahlen 0,33; 0,28; 0,33; bei Aethylenbromid ist ein Minimum nicht zu constatiren, sondern die Moleculardepression sinkt hier langsam von 0,30 bis 0,26; dieser letztere Werth ist bei ungefähr

38 Mol.-pC. $C_2H_4Br_2$ erreicht, und ändert sich nicht mehr merklich bis 69 Mol.-pC., wo dieser Curvenzweig abbricht.

Die anderen Zweige der Gefrierpunktscurven verlieren allerdings durch diese Umrechnung auf doppeltes Molecular-gewicht viel von ihrem vorher angenähert linearen Charakter und werden nach unten convex; immerhin ist die Abnahme der Moleculardepression hier nicht so stark wie bei der Essigsäure, wenn diese mit dem einfachen Molecular-gewicht in Rechnung gebracht wird.

Zu den Gemischen mit Essigsäure ist ferner noch folgendes zu bemerken, was namentlich die Zusammensetzung der eutektischen Gemenge angeht. Die von C. A. F. Kahlbaum in möglichst wasserfreiem Zustande bezogene Essigsäure besass bei einem Präparat eine Gefriertemperatur von 13,2°, bei einem anderen eine solche von 14,0°. Durch drei- bis viermal vollzogenes Umkrystallisiren und Abgiessen des flüssig gebliebenen Antheils wurde der Gefrierpunkt auf 15,4 bis 15,5 gehoben. Eine weitere Steigerung der Gefriertemperatur wurde nicht vorgenommen; es wurde vielmehr, da das Präparat naturgemäss um so hygroskopischer ist, je weniger Wasser es enthält, der folgende Weg eingeschlagen, um den Einfluss des Wassergehaltes und die Zusammensetzung des eutektischen Gemenges einer wasserfreien Essigsäure mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Es wurden neben den in dieser Arbeit angegebenen Gefrierpunktsbestimmungen von Gemengen aus Benzol und Essigsäure bez. Nitrobenzol und Essigsäure noch andere mit einer etwas wasserhaltigeren Essigsäure vorgenommen, und die so erhaltenen Gefrierpunktscurven einem Vergleich unterzogen mit den im ersten Falle gewonnenen. Dabei ergab sich, dass der Zweig, längs dessen Benzol bez. Nitrobenzol zur Ausscheidung gelangte, sicher constatirbare Unterschiede nicht aufzuweisen hatte, während die Essigsäurecurve — wenn ich mich kurz so ausdrücken darf — im Falle der weniger wasserhaltigen Essigsäure im wesentlichen um die Differenz der Anfangsgefrierpunkte als Ordinatendifferenz gehoben erschien. Dehnt man dieses Ergebniss auch auf die Combination Aethylenbromid—Essigsäure aus, und extrapolirt von 15,4° auf 16,6°, den Gefrierpunkt der reinen Essigsäure, was wegen der Geringfügigkeit dieses

Intervalles wohl kaum Bedenken unterliegen dürfte, so ergeben sich aus den graphischen Darstellungen die Zusammensetzungen und Gefriertemperaturen der eutektischen Gemenge folgendermaassen:

Benzol—Essigsäure.

	C_6H_6	$(C_2H_4O_2)_2$
Mol.-Proc.	74,2	25,8
G.-P.		$-8{,}1^0$.

Nitrobenzol—Essigsäure.

	$C_6H_5(NO_2)$	$(C_2H_4O_2)_2$
Mol.-Proc.	72,4	27,6
G.-P.		$-7{,}7^0$.

Aethylenbromid—Essigsäure.

	$C_2H_4Br_2$	$(C_2H_4O_2)_2$
Mol.-Proc.	70,5	29,5
G.-P.		$-2{,}3^0$.

Die Gemenge *Benzol-Phenol* und *Aethylenbromid-Phenol* (Fig. 4) bilden in gewissem Sinne eine Zwischenstufe zwischen den untersuchten Gemengen hydroxylfreier Substanzen und denjenigen einer hydroxylfreien Substanz mit einer carboxylhaltigen Substanz, der Essigsäure. Während die hydroxylfreien Substanzen keine Neigung zur Polymerisation zeigen, und bei der carboxylhaltigen Substanz diese Neigung so gross ist, dass sie, in einer Substanz der ersten Klasse gelöst, keine merkliche Dissociation der Doppelmolecüle erkennen lässt, schliesst sich das hydroxylhaltige Phenol $C_6H_5 . OH$ in sehr verdünnten Lösungen, bei denen die genannten hydroxylfreien Substanzen als Lösungsmittel fungiren, einigermaassen den Substanzen des ersten Typus, in concentrirteren Lösungen dagegen der Essigsäure an; m. a. W., die Tendenz zur Bildung von Doppelmolecülen ist vorhanden, kommt aber in verdünnten Lösungen nur unvollständig zur Geltung. Es folgt dies aus dem durch Phenol beeinflussten kryoskopischen Verhalten der Lösungsmittel Benzol und Aethylenbromid. Die Moleculardepression ändert sich hier bei verdünnten Lösungen sehr stark mit der Concentration. Es erhellt dies aus folgenden, den Tabellen entnommenen Werthen der Moleculardepression, die unter Annahme der einfachen Formel $C_6H_5 . OH$ berechnet sind.

Lösungsmittel: Benzol.

Mol.-Proc. $C_6H_5 . OH$	0,241	0,501	1,573	4,939	12,25
Moleculardepression .	0,43	0,40	0,36	0,33	0,30
(normal 0,68)					

Bei 22 Mol.-Proc. beträgt die Moleculardepression 0,28, und diesen Werth behält sie bis zum Schluss bei.

Lösungsmittel: Aethylenbromid.

Mol.-Proc. $C_6H_5 . OH$	1,639	4,325	10,21	19,93	27,27
Moleculardepression	0,56	0,51	0,43	0,35	0,33
(normal 0,63)					

Bei 30 Mol.-Proc. ist die Moleculardepression auf 0,31 gesunken, und ändert sich von nun an nicht mehr merklich.

Hiernach ist also die Dissociation der Doppelmolecüle $(C_6H_5 . OH)_2$ durch das chemisch verwandte Benzol C_6H_6 selbst bei verdünntesten Lösungen nur eine sehr unvollständige, und bei einer Concentration von 5 Mol.-Proc. $C_6H_5 . OH$, also ungefähr 2,5 Mol.-Proc. $(C_6H_5 . OH)_2$, ist sie bereits wesentlich auf Null zurückgegangen. Durch das in chemischer Hinsicht sehr unähnliche Aethylenbromid $CH_2Br . CH_2Br$ dagegen werden die Doppelmolecüle sehr viel stärker dissociirt, und für unendlich verdünnte Lösungen berechnet sich durch graphische Extrapolation ein Werth der Moleculardepression, welcher von dem normalen Werthe 0,63 kaum verschieden ist, was auf einen fast vollständigen Zerfall der Doppelmolecüle hinauskommt. Mit zunehmender Concentration schliessen sich die einfachen Molcüle $C_6H_5 . OH$ zu Doppelmolecülen $(C_6H_5 . OH)_2$ zusammen, aber erst bei 25—30 Mol.-Proc. $C_6H_5 . OH$ oder 15—18 Mol.-Proc. $(C_6H_5 . OH)_2$ ist — unter Zugrundelegung der Gefrierpunktscurven des ersten Typus — diese Polymerisation als wesentlich vollendet anzusehen.

Was den anderen Zweig der Gefrierpunktscurve betrifft, welcher die Krystallisationstemperaturen des Phenols darstellt, so nimmt hier die Moleculardepression, wenn die Berechnung auf Grund des einfachen Moleculargewichtes vorgenommen wird, gerade so wie vorher bei der Essigsäure stetig und nicht unbedeutend ab, bis zum Werthe 0,67 bez. 0,65, während 0,80 der normale Werth ist. Rechnet man dagegen wieder die Tabellen auf doppeltes Moleculargewicht $(C_6H_5 . OH)_2$ um — diese Tabellen sind wiederum mit II bezeichnet —, so erhält man zunächst angenähert lineares Verhalten, mit einer

Andeutung von Convexität nach unten, die dann aber bei zunehmender Concentration in Concavität übergeht. Wie wenig sich bei dieser Berechnungsweise die Moleculardepression im Anfange ändert, zeigen folgende Daten:

Mol.-Proc. $C_2H_4Br_2$	1,014	6,33	12,05	27,04	37,55
Moleculardepression (normal 0,40)	0,40	0,38	0,38	0,41	0,43

Eine durchaus abweichende Stellung nimmt die Combination *Nitrobenzol—Phenol* ein, $C_6H_5 . NO_2$ — $C_6H_5 . OH$ (Fig. 4). Die Moleculardepression ist hier, wenn von einem bei ganz verdünnter Lösung von Phenol in Nitrobenzol erhaltenen Werthe abgesehen wird, unverkennbar anormal; die Moleculardepression von Nitrobenzol durch Phenol beträgt bei 2,5 Mol.-Proc. $C_6H_5 . OH$ 0,51, bei 5,8 Mol.-Proc. ist sie auf 0,48 heruntergegangen, dann steigt sie wieder und erreicht bei 41,2 Proc. $C_6H_5 . OH$ abermals den Werth 0,51, hält sich also von dem normalen Werth 0,57 ziemlich fern; und die Moleculardepression von $C_6H_5 . OH$ durch $C_6H_5 . NO_2$ beginnt mit dem Werthe 0,73 (normal ist 0,80), und *steigt* stetig bis 0,98, welcher Werth bei 56,4 Proc. $C_6H_5 . NO_2$ erreicht ist. Namentlich dieses letztere Verhalten steht ganz im Gegensatz zu dem Verhalten von $C_6H_5 . OH$ im Gemenge mit C_6H_6 und mit $C_2H_4Br_2$; denn dort war eine beständige *Abnahme* der Moleculardepression bis 0,67 bez. 0,65 zu verzeichnen gewesen.

Eine Erklärung für dieses anormale Verhalten wird dadurch gegeben, dass hier allem Anschein nach Bildung von *festen Lösungen* vorliegt; sowohl die Ausscheidung auf der Nitrobenzolseite als auch die auf der Phenolseite ändert mit der Concentration ihr Aussehen und danach zu urtheilen auch ihre Zusammensetzung. Die Krystallform der Ausscheidung muss, was interessant erscheint, längs eines und desselben Curvenzweiges eine andere werden; denn überkühlt man eine stark concentrirte Lösung von Nitrobenzol in Phenol, so verhält sich diese einem hineingeworfenen Phenolkrystall gegenüber vollständig indifferent, während doch der Phenolkrystall, wenn Isomorphismus der Ausscheidung mit Phenol vorhanden wäre, sofortiges Anschiessen von Krystallen bewirken sollte. Jedenfalls zeigt dieser Versuch, dass hier ganz andere Verhältnisse in Frage kommen als bei den beiden anderen Gemengen mit Phenol, wodurch die totale Verschiedenheit der Gefrierpunkts-

curven wohl ihre Erklärung finden dürfte. In wie weit hierbei der Parallelismus in der chemischen Constitution zwischen Phenol $C_6H_5.OH$ und Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ mit in's Spiel kommt, mag vorläufig dahingestellt bleiben.[1])

Die *Gemenge mit Menthol* $C_{10}H_{19}.OH$, deren Besprechung noch übrig bleibt, sind insofern von Interesse, als sie zu der Auffindung einer — soviel mir bekannt — bisher nicht beobachteten Modification des Menthols geführt haben, die sich allerdings unter den Bedingungen des Versuches als instabil erwies.

Wurde ein Gemenge von ungefähr gleichen Gewichtstheilen Nitrobenzol und Menthol in kaltem Wasser (7°) ohne Luftmantel vorsichtig abgekühlt, unter Vermeidung von Erschütterungen, so bildeten sich durchscheinende, gallertartige, in radialer Richtung allmählich sich erweiternde Sphäroide aus, die bisweilen eine nicht unbeträchtliche Grösse erreichten (etwa bis zu 1 cm Durchmesser). Vorwiegend nahmen diese Sphäroide natürlich ihren Anfang an der kalten Wand des Gefässes, und konnten sich dann nur nach einer Seite des Raumes entwickeln. Die Glaswand, die gewissermassen einen Hauptschnitt darstellt, liess die Vorgänge im Sphäroid gut beobachten. Da zeigte sich nun nach einigen Minuten im Centrum des Hauptkreises, mit welchem das Halbsphäroid auf der Glaswand aufsass, ein helles, bräunlichgraues Pünktchen, welches allmählich zu einem immer grösser werdenden, perlmutterglänzenden Kreise anwuchs. So verlief die Erscheinung an der Wand des Gefässes. In gleicher Weise vollzieht sich die Umwandlung natürlich auch radial nach dem Innern zu. Das Wachsthum der perlmutterglänzenden, undurchsichtigen Substanz geht vor sich auf Kosten der umgebenden, gallertartigen Hülle, und nach einiger Zeit ist letztere vollständig absorbirt, ohne dass dies dem Wachsthum des secundären Sphäroids Abbruch thäte. Eine Berührung des primären Gebildes mit dem Rührer blieb ohne den mindesten Einfluss auf den Charakter des Umwandlungsvorganges, die Umsetzung begann nicht etwa an der Berührungsstelle, sondern immer

1) Vgl. hierüber A. Ferratini, F. Garelli, G. Ciamician, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** p. 1. 1894, wo auch weitere Litteraturhinweise gegegeben werden.

im Centrum, also an der ältesten Stelle des Körpers, und schritt von da in radialer Richtung vorwärts.

Dieselbe Erscheinung wurde auch bei mentholreicheren und mentholärmeren Gemengen beobachtet. Je mehr der Mentholgehalt herabgesetzt wurde, je mehr also die Gefriertemperatur sank, um so mehr trat die Tendenz hervor, gleich Sphäroide der zweiten Art zu bilden; anfangs entstanden neben solchen auch noch die gallertartigen Sphäroide, welche dann ebenfalls in die undurchsichtige Modification übergingen; aber bei der Lösung Nr. 7 mit 18,23 Gew.-Proc. Menthol und bei den Lösungen mit noch geringerem Mentholgehalt konnte nur die letztere, stabile Modification beobachtet werden.

Die anfängliche Vermuthung, es in dem gallertartigen Körper mit einer vom Menthol verschiedenen Substanz zu thun zu haben, etwa mit einer Molecularverbindung von Menthol und Nitrobenzol, musste aufgegeben werden, als qualitativ genau dieselbe Erscheinung der beiden Sphäroide, des gallertartigen, instabilen, primären und des perlmutterglänzenden, stabilen, secundären, auch bei den Gemengen von Menthol mit dem in chemischer Hinsicht vom Nitrobenzol ganz verschiedenen Aethylenbromid gefunden wurde. Es bleibt daher wohl nur die Annahme übrig, dass die beiden in Rede stehenden Ausscheidungsproducte zwei verschiedene Modificationen des Menthols darstellen.

In dieser Weise gestalten sich die Verhältnisse, wenn man das Gemenge der ruhigen Krystallisation überlässt. Rührt man, wie es zur Beobachtung des Gefrierpunktes erforderlich ist, so werden möglicherweise unter den ausgeschiedenen Theilchen sich zu gleicher Zeit beide Modificationen finden, in einem Mengenverhältniss, welches von der Concentration der Lösung und der Natur der anderen Componente abhängen wird, so dass es nicht Wunder nehmen kann, dass die drei Gefrierpunktscurven mit Menthol so ausserordentliche Verschiedenheiten zeigen (Fig. 5).

Am interessantesten ist hier wohl die Combination Nitrobenzol—Menthol. Schon bei einem Gehalt von 8,5 Mol.-Proc. $C_{10}H_{19}.OH$ ist das Gemenge zum eutektischen geworden; bei weiterer Vermehrung des Mentholgehaltes steigt der Gefrierpunkt anfangs sehr schnell, dann langsamer, und von un-

gefähr 50 Mol.-Proc. an wieder in einem mit dem Gehalt an $C_{10}H_{19}.OH$ zunehmenden Grade.

Es erübrigt noch, etwas über die *doppelten Gefrierpunkte* zu sagen, die sich in verschiedenen Tabellen *bei einer und derselben Concentration* der Lösung angegeben finden, und von denen der eine stets über, der andere stets unter der Schmelztemperatur des eutektischen Gemenges gelegen ist. Dieselben sind geeignet, denjenigen, welche immer noch die eutektischen Gemenge, obschon sie gar keine stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Componenten erkennen lassen, als bestimmte Verbindungen ansehen, das irrthümliche dieser Auffassungsweise auf das deutlichste vor die Augen zu führen. Bei einer derartigen Auffassungsweise würden diese doppelten Gefrierpunkte überhaupt nicht zu erklären sein; nach der Ostwald-schen Auffassung des Gefriervorganges von Gemengen ergiebt sich dagegen die Erklärung ohne weiteres: die beiden Curvenzweige, welche im Schmelzpunkte des eutektischen Gemenges zusammenstossen, und welche die Krystallisationstemperaturen ganz verschiedener Substanzen darstellen, können einfach noch stetig über diesen Punkt fortgesetzt werden. Ganz analog wie die reine Substanz flüssigen Aggregatzustand behalten kann bei Temperaturen unter ihrem Gefrierpunkt, so kann auch dieselbe Substanz im Gemenge mit einer anderen durch vorsichtiges Manipuliren überkühlt, also über die eigentliche Gefriertemperatur der Lösung hinaus am Gefrieren verhindert werden. Die Lösung ist dann in Bezug auf diese Componente übersättigt. Wird nun die Lösung bis zu dem Grade abgekühlt, wo sie in Bezug auf die andere Componente gesättigt oder auch — aber in geringerem Maasse — übersättigt ist, so wird gegebenen Falls Ausscheidung dieser letzteren Componente erfolgen können, ohne dass die Ueberkühlung in Bezug auf die erste Componente aufgehoben wird. Dies gibt dann den unteren der beiden Gefrierpunkte, während der obere Gefrierpunkt erhalten wird, wenn die Lösung nur hinsichtlich einer Componente gesättigt ist.

Da also die unteren Gefrierpunkte nur bei zweifacher Uebersättigung der Lösung zur Beobachtung gelangen können, so ist klar, dass es hierbei, besonders zur Erzielung grösserer

Gefrierpunktsdifferenzen, im allgemeinen einiger Vorsichtsmaassregeln bedarf. Man verfährt hier am besten so, dass man die Lösung sehr vorsichtig und ohne Erschütterungen abkühlt bis zu einer Temperatur, die etwas niedriger ist als die gesuchte, welch letztere man ja angenähert durch graphische Extrapolation ermitteln kann, und dann erst mit dem Rühren beginnt, um die Uebersättigung nach einer Seite hin aufzuheben.

Rührt man von vorn herein bei der Abkühlung, so gelingt es nicht, die gewünschte Uebersättigung in Bezug auf die eine Componente so weit zu treiben als in dem anderen Falle. Es ist dies ja auch leicht einzusehen. Man nehme z. B. die Lösung Benzol—Essigsäure Nr. 10, deren Gefrierpunkt nach der Tabelle für Essigsäure bei $-5{,}5^0$ und für Benzol bei $-11{,}35^0$ liegt. Würde mit dem Rühren schon oberhalb $-11{,}35^0$ begonnen werden, so könnte dies nur die Wirkung haben, dass sich die Essigsäure mit ihrem Gefrierpunkt $-5{,}5^0$ ausscheidet; denn in Bezug auf Essigsäure ist ja dann die Lösung bei der betr. Temperatur übersättigt, in Bezug auf Benzol aber nicht. Man müsste also in diesem Falle bis auf etwa -12^0 oder noch darunter abkühlen, ehe man zu rühren anfängt. Versuche haben ferner gezeigt, dass es zur Beobachtung der unteren Krystallisationspunkte gut ist, den Rührer nicht unregelmässig und stürmisch, sondern möglichst gleichmässig und ruhig zu handhaben. Vortheilhaft ist es auch, die Ueberkühlung durch Hineinwerfen eines kleinen Krystalles der betreffenden Substanz aufzuheben.

Man wird von vorn herein annehmen können, dass unter sonst gleichen Verhältnissen ein Gemenge in Bezug auf eine Componente um so leichter übersättigt werden kann, je leichter diese in reinem Zustande überkühlt wird; denn die Erscheinung ist ja in beiden Fällen qualitativ dieselbe, nur dass im erstgenannten Falle die Temperatur, bei welcher sie sich vollzieht, durch den Zusatz der fremden Substanz herabgesetzt ist. Es wird dies auch durch die angestellten Versuche bestätigt. Essigsäure z. B. lässt sich sehr weit überkühlen, Benzol unter möglichst gleichen Bedingungen nur sehr wenig. Dem entspricht das Verhalten dieser Substanzen in Lösung; Essigsäure, gelöst in Benzol, Nitrobenzol oder Aethylenbromid, lässt sich leicht überkühlen, gibt also untere Krystallisationspunkte der

anderen Componente, Benzol dagegen nicht oder doch nur in sehr geringem Grade.

Zum Schluss mögen noch einige *Gefrierpunkte äquimolecularer Lösungen* verschiedener hydroxylfreier Substanzen in denselben Lösungsmitteln zusammengestellt werden. Die angegebenen Zahlen sind aus den Gefrierpunktscurven interpolirt worden.

Essigsäure — $(CH_3.CO.OH)_2$

Molecularprocente gelöster Substanz	Benzol C_6H_6	Nitrobezol $C_6H_5.NO_2$	Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$
0	15,41°	15,39°	15,44°
5	13,9	13,9	13,9
10	12,5	12,5	12,5
15	11,1	11,1	11,1
20	9,6	9,8	9,8
25	8,1	8,4	8,5
30	6,7	7,0	7,4
35	5,3	5,6	6,1
40	3,9	4,1	4,9
45	2,4	2,6	3,6
50	+1,0	+1,1	2,4
55	−0,7	−0,6	+1,1
60	−2,6	−2,5	−0,1
65	−4,5	−4,6	−1,5
70	−6,9	−7,4	

Phenol — $(C_6H_5.OH)_2$

Molecularprocente gelöster Substanz	Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$	Benzol C_6H_6
0	39,57°	39,54°
5	37,6	37,6
10	35,6	35,6
15	33,6	33,7
20	31,5	31,6
25	29,4	29,6
30	27,0	27,4
35	24,5	25,1
40	22,0	22,6
45	19,4	20,1
50	16,5	17,3
55	13,6	14,3
60	10,7	11,1
65	7,5	7,4
70	4,1	+3,5
75	0,1	−0,7

Diphenylamin —
$(C_6H_5)_2NH$

Molecular-procente gelöster Substanz	Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$	Benzol C_6H_6
0	52,90°	52,88°
5	50,4	50,4
10	47,9	47,9
15	45,2	45,2
20	42,4	42,5
25	39,5	39,6
30	36,5	36,5
35	33,4	33,4
40	30,0	30,0
45	26,4	26,5
50	22,5	22,6
55	18,2	18,6
60	13,6	14,1
65	8,6	9,4
70	+2,9	+4,1
75	—4,1	−1,7

Nitrobenzol —
$C_6H_5.NO_2$

Molecular-procente gelöster Substanz	Benzol C_6H_6	Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$
0	5,56°	5,54°
5	+ 2,7	2,8
10	− 0,1	+ 0,1
15	− 2,9	− 2,6
20	− 5,6	− 5,3
25	− 8,5	− 8,1
30	−11,3	−10,9
35	−14,2	−13,7
40	−17,1	−16,6
45	−20,3	−19,6
50	−23,8	

Benzol —
C_6H_6

Molecular-procente gelöster Substanz	Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$	Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$	Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$
0	5,32°	5,30°	5,34°
5	+ 1,9	+ 2,2	+2,4
10	− 1,4	− 0,6	−0,5
15	− 4,7	− 3,5	−3,4
20	− 8,1	− 6,5	−6,3
25	−11,7	− 9,4	
30	−15,4	−12.4	
35	−19,1	−15,6	
40	−22,9	−18,8	
45	−26,7	−22,1	

Aethylenbromid —
$CH_2Br.CH_2Br$

Molecular-procente gelöster Substanz	Benzol C_6H_6	Naphtalin $C_{10}H_8$	Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$	Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$
0	9,70°	9,71°	9,73°	9,71°
5	6,5	6,6	6,6	6,7
10	3,4	3,5	3,5	3,9
15	+ 0,3	0,3	+0,4	+ 1,2
20	− 2,9		−2,7	− 1,5
25	− 6,1		−5,8	− 4,2
30	− 9,4			− 7,1
35	−12,9			−10,0
40	−16,6			−13,1
45	−20,6			−16,4
50	−24,5			−20,0

Bemerkenswerth erscheint, dass äquimoleculare Lösungen selbst da, wo das Raoult'sche Gesetz längst seine Gültigkeit verloren hat, unter sich häufig noch eine weitgehende Uebereinstimmung der Gefrierpunkte aufzuweisen haben. Am stärksten ist dieser Parallelismus in dem Verhalten der Moleculardepression ausgeprägt bei den beiden Lösungen in Diphenylamin. Trotzdem die gelösten Stoffe Aethylenbromid und Benzol ganz verschiedene chemische Constitutionen und ganz verschiedene Moleculargewichte — ungefähr 187,5 und 77,8 — haben, und trotzdem die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetze sehr bald recht beträchtliche werden, bewahren bis zu einem Gehalt

von 50 Mol.-Proc. äquimoleculare Lösungen unter sich fast vollständige Identität der Gefrierpunkte — bei einer Gefrierpunktserniedrigung von über 30° —, und selbst bei einem Gehalt von 65 Mol.-Proc. beträgt der Unterschied der Gefrierpunkte noch nicht 1°.

Es ist vielleicht angebracht, folgende Ergebnisse der Arbeit noch kurz zusammenzustellen:

1. Die eutektischen Gemenge liefern kein einheitliches Ausscheidungsproduct, sondern stets ein heterogenes mechanisches Gemisch, bestehend aus den festen Lösungen der Componenten in einander, im Grenzfalle aus letzteren selbst.

Die Zusammensetzung eutektischer Gemenge entspricht — in Uebereinstimmung mit theoretischen Ueberlegungen — durchaus nicht einfachen molecularen Verhältnissen der Componenten.

2. Die Analogie eutektischer Gemenge mit chemisch homogenen Substanzen bezieht sich im allgemeinen nur auf den Schmelzvorgang, erstreckt sich dagegen nicht auf den Process des Gefrierens, da mehrfache Ueberkühlungen die Erscheinungen ziemlich compliciren können.

3. Aequimoleculare Lösungen zeigen häufig auch bei grösseren Concentrationen angenäherte Uebereinstimmung der Gefrierpunkte.

4. Das Menthol $C_{10}H_{19}.OH$ existirt in zwei Modificationen, wodurch die beträchtlichen Abweichungen, welche die Gefrierpunkte selbst der verdünntesten Lösungen in Menthol zeigen, ihre Erklärung finden dürften.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Sommer 1893 und Winter 1893/94 im physikalischen Institut der Universität Berlin durchgeführt. Leider ist es mir nicht mehr vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. Kundt, an dieser Stelle für das mir in reichem Maasse zu Theil gewordene Wohlwollen meinen Dank aussprechen zu können.

Für die Anregung und Förderung der Arbeit, sowie auch für die mir bei anderen Gelegenheiten mit grosser Güte und Freundlichkeit gewährte Unterstützung bin ich Herrn Dr. Eugen Blasius zu allergrösstem Dank verpflichtet.

Leipzig, im Juni 1894.

THESEN.

I. Die eutektischen Gemenge sind stets heterogene, grob mechanische Mischungen. Die sogen. dystektischen [1]) Gemenge sind dagegen physikalisch homogen; da sie ausserdem das Gesetz der multiplen Proportionen befolgen, so sind sie auch als chemisch homogene Substanzen zu betrachten.

II. Das von H. W. Vogel erfundene Verfahren, die Silberhaloide für verschiedene Spectralfarben zu sensibilisiren, eröffnet die Aussicht, die Empfindlichkeit der photographischen Aufnahmeplatten noch erheblich steigern zu können.

III. Die energetische Behandlung der Physik besitzt grosse Vorzüge gegenüber der mechanischen.

1) Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, p. 113 (Braunschweig 1893).

VITA.

Natus sum Augustus Carolus Albertus Dahms Berolini die XIV. mensis Aprilis anni h. s. LXXII patre Aemilio, matre Hedwiga e gente Bernard, quos parentes adhuc superstites esse valde gaudeo. Fidei adscriptus sum evangelicae.

Litterarum elementis Berolini in gymnasio Friderico-Guilelmo imbutus et maturitatis testimonio instructus vere a. h. s. LXXXX in civium universitatis Fridericae-Guilelmae Berolinensis numerum receptus sum. Per octies sex menses Berolini et Friburgi Brisigaviae studiis praecipue mathematicis, physicis, chemicis incubui.

In laboratorio physico Berolinensi instruente Kundt† observationibus operam dedi. Exercitationibus, quas Planck de rebus mathematicis, physicis instituere solet, per quater sex menses interfui. Ad colloquia de rebus physicis Kundt† et Planck benigne me admiserunt. Societatis mathematicae universitatis Berolinensis paene per totum studiorum tempus sodalis fui.

Scholis interfui virorum clarissimorum

in universitate Alberto-Ludoviciana Friburgiensi: Baumann, Hildebrand, Horn, Warburg, Weismann;

in universitate Berolinensi: Blasius, E. du Bois-Reymond, Ebbinghaus, Fock, Foerster, Fuchs, Glan, Günther†, Helmert, Hensel, Hettner, Knoblauch, Kundt†, Landolt, Lehmann-Filhés, Planck, Schlesinger, H. A. Schwarz, Zeller.

Ex mense Aprili 1894 in instituto physico Lipsiensi viri doctissimi G. Wiedemann auspiciis florente assistentis officio fungor.

Quibus omnibus viris optime de me meritis, imprimis Blasius et Planck, gratias ago quam maximas; nec non Augusti Kundt viri illustrissimi nuper praematura morte erepti me movet memoria, qui liberalissime ac benevolentissime me adiuvit.

Fig. 1.

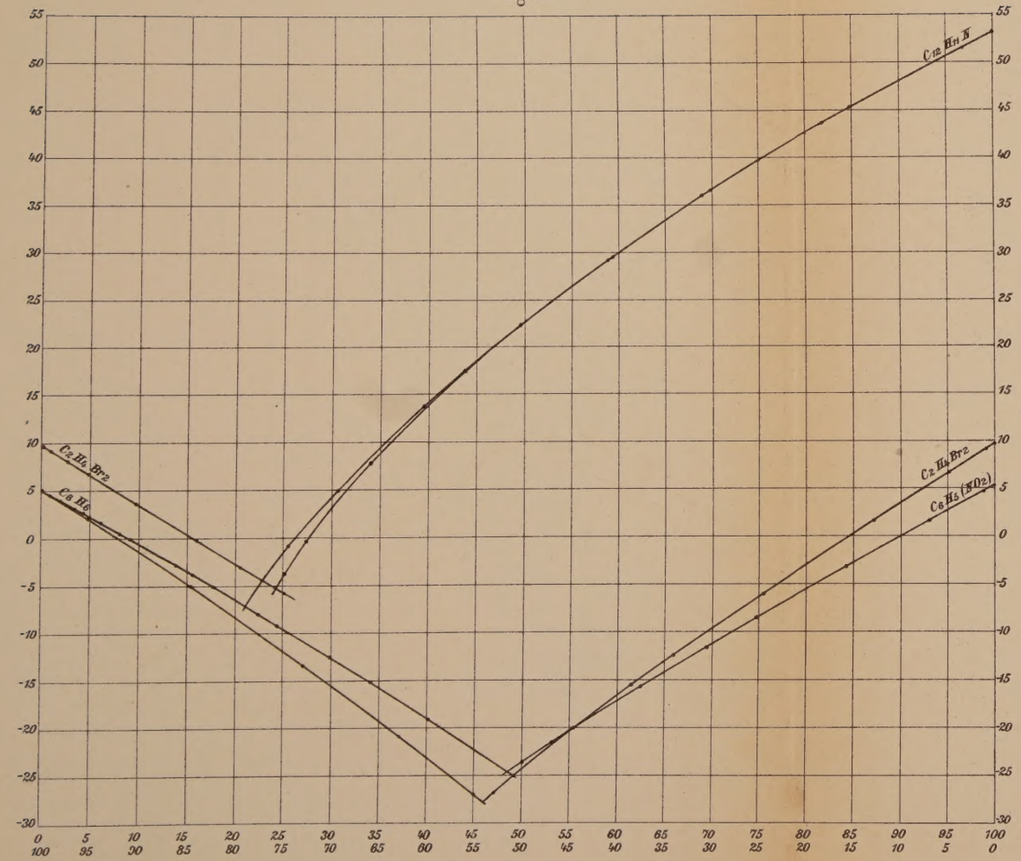
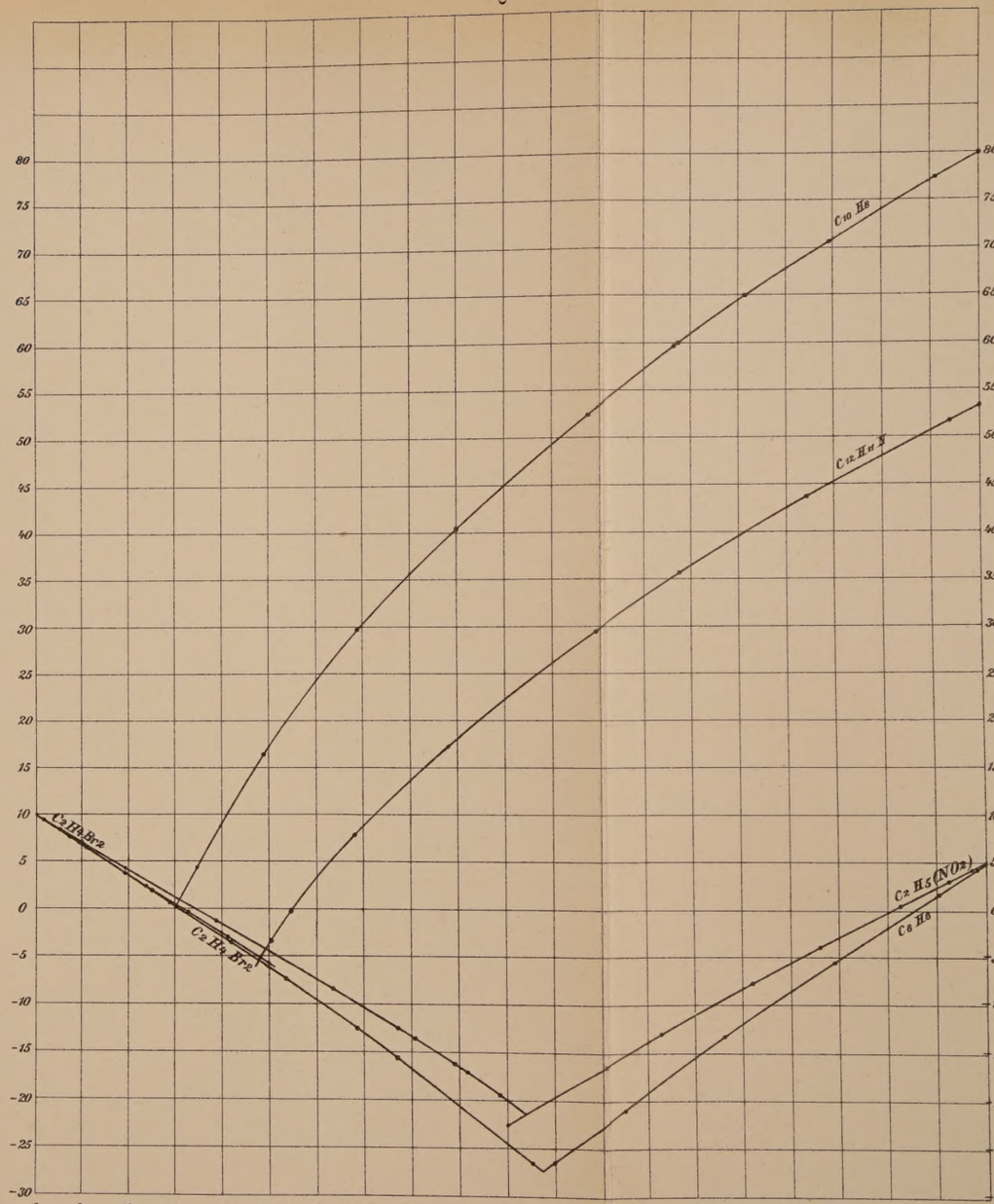
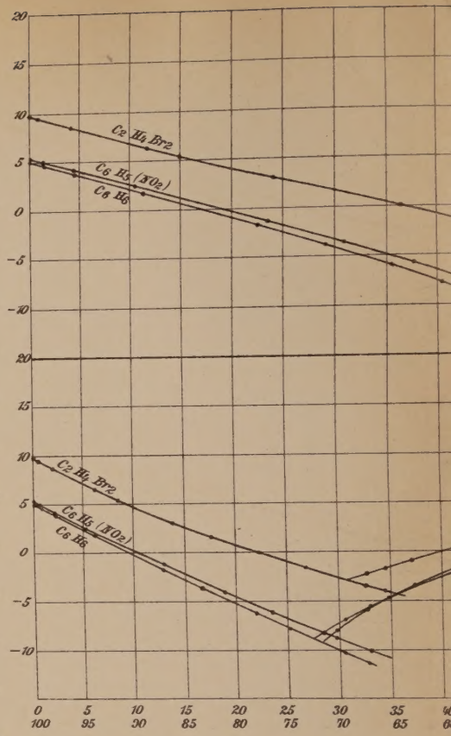

C12 H11 N
C2 H4 Br2
C6 H6
C2 H4 Br2
C6 H5 (NO2)

Fig. 2.


C10 H8
C12 H11 N
C2 H4 Br2
C2 H4 Br2
C2 H5 (NO2)
C6 H6


C2 H4 Br2
C6 H5 (NO2)
C6 H6
C2 H4 Br2
C6 H5 (NO2)
C6 H6

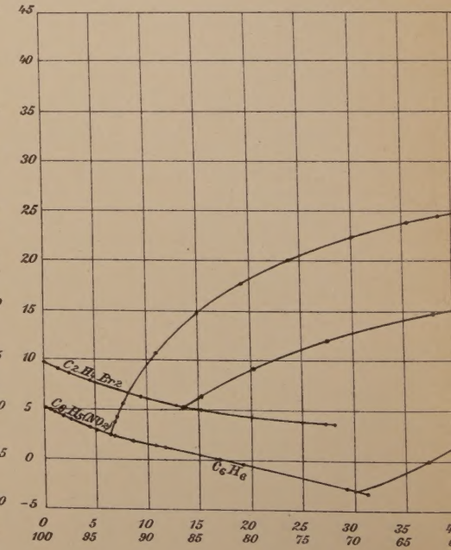

C2 H4 Br2
C6 H5 (NO2)
C6 H6

Fig. 3.

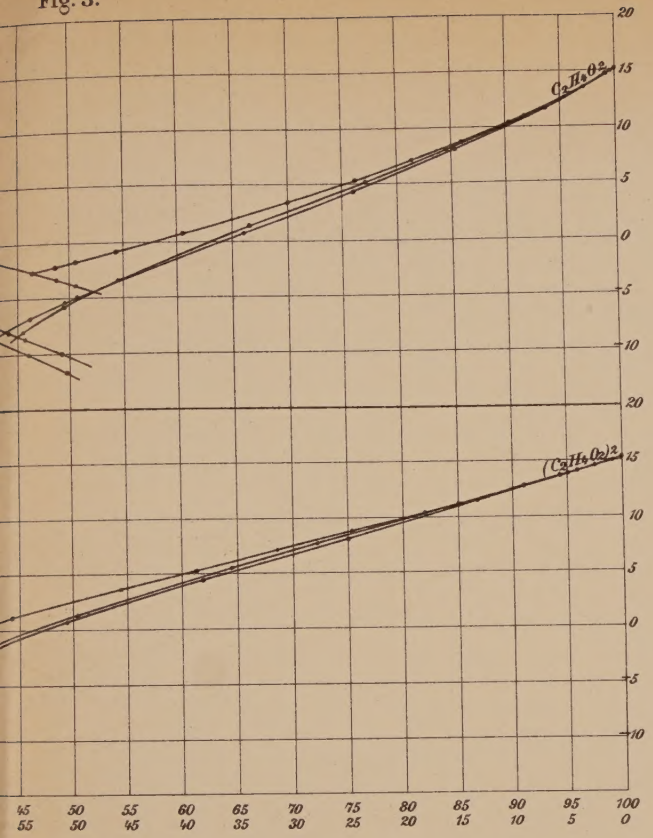


Fig. 4.

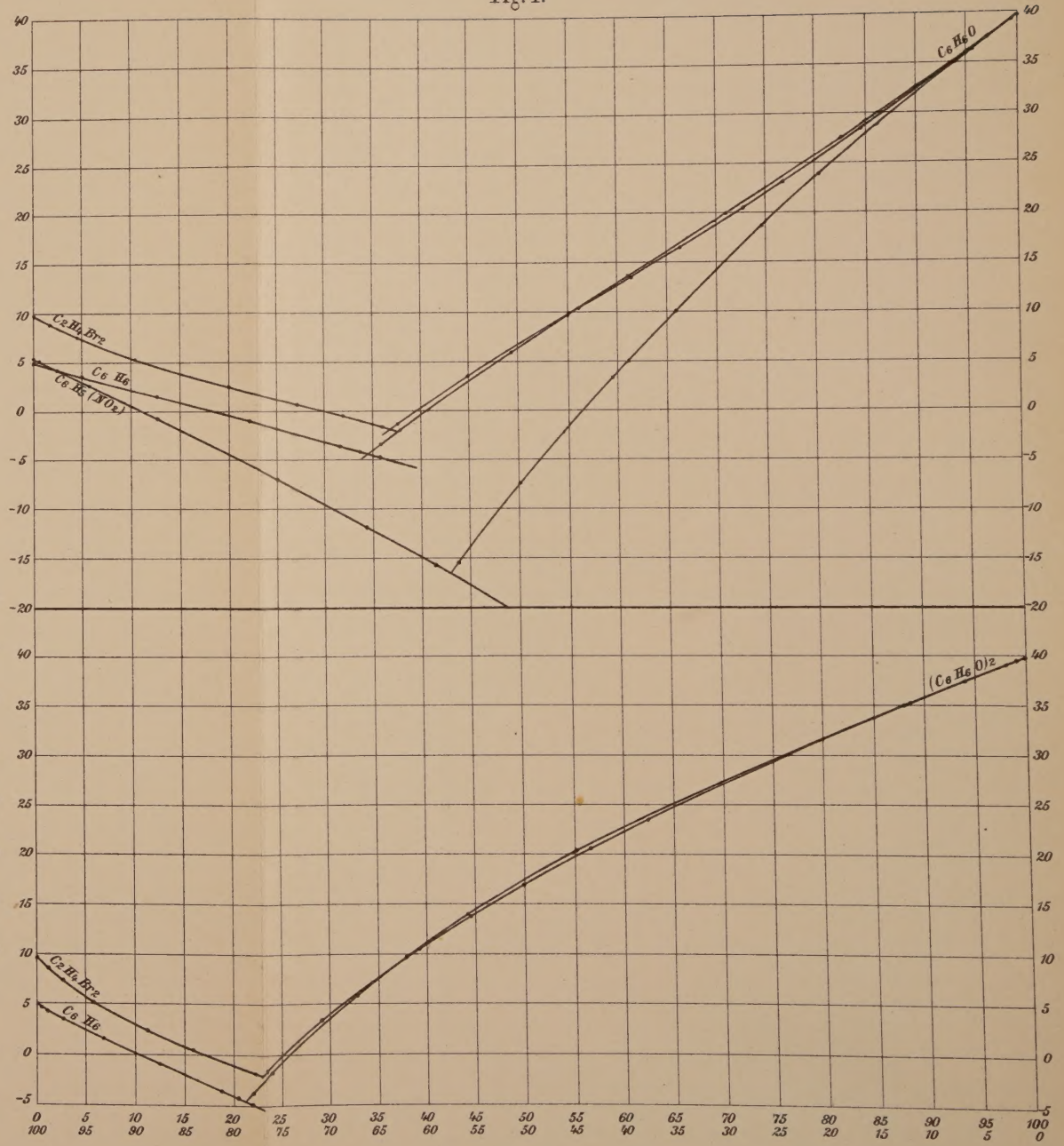
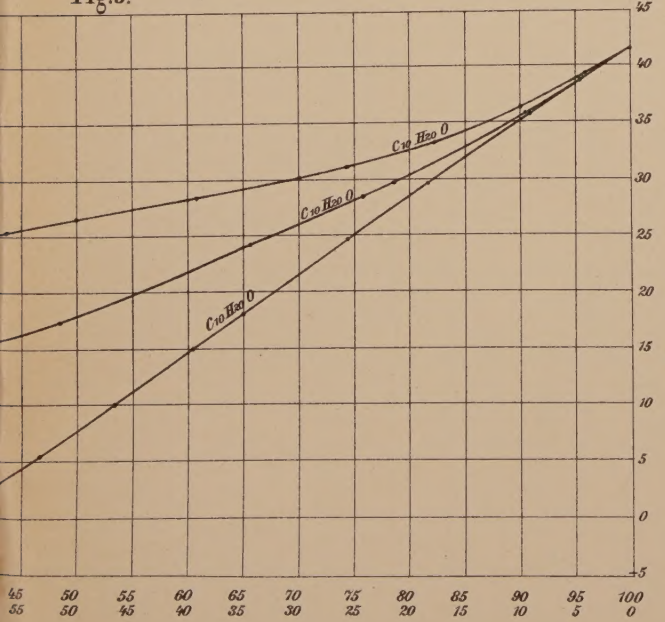


Fig. 5.



Lith. Anst. v. C. First, Leipzig.